

# Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen bei reduzierten Abscheidetemperaturen

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
vorgelegte und genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Judith Schaffner aus Groß-Gerau  
Oktober 2012 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Material- und  
Geowissenschaften  
Fachgebiet Oberflächenforschung

# Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen bei reduzierten Abscheidetemperaturen

vorgelegte Dissertation von Dipl.-Ing. Judith Schaffner aus Groß-Gerau

1. Gutachten: Prof. Dr. W. Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. W. Ensinger

Tag der Einreichung: 22.06.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 17.09.2012

Darmstadt — D 17

---

# Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 17. Oktober 2012

---

(Judith Schaffner)

---

---

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	6
2.1	Allgemeine Grundlagen zu Solarzellen	6
2.1.1	Der p-n-Kontakt	6
2.1.2	Das Sonnenspektrum	7
2.1.3	Theoretischer Wirkungsgrad	8
2.1.4	Solarzellenarten	8
2.2	Die CdTe-Dünnschichtsolarzelle	10
2.2.1	Aufbau der CdTe-Dünnschichtsolarzelle	10
2.2.2	Banddiagramm der CdTe-Dünnschichtsolarzelle	11
2.2.3	Forschung und Entwicklung an CdTe-Dünnschichtsolarzellen	11
2.3	Die verwendeten Materialien	12
2.3.1	Transparente leitfähige Oxide für den Frontkontakt	13
2.3.2	Cadmiumsulfid - CdS	14
2.3.3	Cadmiumtellurid - CdTe	14
2.3.4	CdS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> -Mischphase	15
2.4	Wachstum dünner Schichten	16
3	Die verwendeten Charakterisierungsmethoden	18
3.1	Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS)	18
3.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	19
3.3	Elektronenmikroskopie	19
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	20
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	22
3.4	Röntgendiffraktometrie (XRD)	24
3.5	IU-Kennlinienmessung	25
3.6	Externe Quanteneffizienz (EQE)	27
4	Experimentelle Durchführung	30
4.1	Integriertes System DAISY-Sol	30
4.2	Substratreinigung	30
4.3	Close Space Sublimation (CSS)	31
4.3.1	CdS-Schichtabscheidung	32
4.3.2	CdTe-Schichtabscheidung	33
4.4	Aktivierung	34
4.5	Rückkontakt und Strukturierung	34
5	Wachstum von CdS-Schichten mittels CSS- Deposition	36
5.1	Einfluss von Substrattemperatur und Depositionsrate	36
5.1.1	Morphologie und Textur der CdS-Schichten	36
5.1.2	Chemische und elektronische Eigenschaften der CdS-Schichten	44
5.1.3	Optische Transmission der CdS-Schichten	46
5.1.4	Auswirkungen auf die Solarzelleneigenschaften	47
5.2	Einfluss des TCO-Substrates	49
5.2.1	Morphologie und Textur der CdS-Schichten	49
5.2.2	Optische Transmission	62



5.2.3	Chemische und elektronische Eigenschaften der CdS-Schichten . . . . .	62
5.2.4	Auswirkungen auf die Solarzeleigenschaften . . . . .	66
5.3	Zusammenfassung Wachstum CdS . . . . .	70
6	CSS-CdTe-Deposition bei reduzierten Substrattemperaturen . . . . .	72
6.1	Einfluss der Substrattemperatur auf das CdTe-Wachstum . . . . .	72
6.1.1	Morphologie und Textur der CdTe-Schichten . . . . .	72
6.1.2	Chemische und elektronische Eigenschaften der CdTe-Schichten . . . . .	75
6.2	Einfluss der CdS-Schicht und des TCO-Substrates auf das CdTe-Wachstum . . . . .	77
6.2.1	Morphologie und Textur der CdTe-Schichten . . . . .	77
6.2.2	Chemische und elektronische Eigenschaften der CdTe-Schichten . . . . .	82
6.3	Auswirkungen der CdCl <sub>2</sub> -Aktivierung auf die Eigenschaften der CdTe-Schicht . . . . .	84
6.3.1	Morphologie und Textur der CdTe-Schichten nach der Aktivierung . . . . .	85
6.4	Zusammenfassung CSS-CdTe-Deposition bei reduzierten Substrattemperaturen . . . . .	93
7	Solarzellen mit reduzierten Substrattemperaturen bei der CdTe-Deposition . . . . .	95
7.1	TT-CdTe-Solarzellen mit kupferfreiem Rückkontakt . . . . .	95
7.1.1	Optimierung der Aktivierungsparameter . . . . .	95
7.1.2	TT-CdTe-Solarzellen mit verschiedenen CdS-Schichten . . . . .	99
7.2	Solarzellen mit kupferhaltigem Rückkontakt . . . . .	102
7.3	Erste Solarzellen mit AZO-Frontkontakt . . . . .	103
7.4	Zusammenfassung Solarzellen mit reduzierten Substrattemperaturen . . . . .	109
8	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	111
	Literaturverzeichnis . . . . .	124
A	Anhang . . . . .	125
A.1	Anhang zu CSS-CdTe-Deposition bei reduzierten Substrattemperaturen . . . . .	125
A.2	Anhang zu Solarzellen mit reduzierten Substrattemperaturen bei der CdTe-Deposition . . . . .	126
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	130
	Tabellenverzeichnis . . . . .	130
	Abkürzungen und Symbole . . . . .	132
	Danksagung . . . . .	133
	Lebenslauf . . . . .	136

---

# 1 Einleitung

Der Energiebedarf der Weltbevölkerung steigt ständig an. Einer Voraussage der Internationalen Energieagentur zufolge wird der weltweite Energiebedarf bis zum Jahr 2030 um ca. 45 % relativ zum Bedarf im Jahr 2009 gestiegen sein [1]. Gleichzeitig verringert sich die Verfügbarkeit von günstigen fossilen Brennstoffen immer weiter. Nach Berechnungen von Schindler und Zittel [2] aus dem Jahr 2008 beispielsweise wurde das weltweite Produktionsmaximum von Erdöl (Peak-Oil) bereits im Jahr 2006 erreicht [3]. In den kommenden Jahren werden sich die Preise für Öl und andere fossile Brennstoffe daher weiter erhöhen. Die Sonne liefert auf der Erde jedes Jahr über 219.000 Billionen Kilowattstunden Energie. Diese Energie entspricht in etwa dem 3.000-fachen der Energie, die die Weltbevölkerung in einem Jahr benötigt. Diese Energie gezielt zu nutzen, ist daher ein nahe liegender Gedanke.

Neben der Ressourcenknappheit an fossilen Brennstoffen und den damit verbundenen steigenden Energiepreisen ist auch der fortschreitende Klimawandel ein Argument für den vermehrten Einsatz von erneuerbaren Energien. Es wird davon ausgegangen, dass der erhöhte Ausstoß von Treibhausgasen wie CO<sub>2</sub> eine Ursache für die globale Erwärmung ist. Der größte Teil dieser Treibhausgase wird bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Kohle, Erdöl und Erdgas freigesetzt. Sollen die globale Erwärmung und ihre Auswirkungen durch eine verringerte CO<sub>2</sub>-Emission eingedämmt und gleichzeitig der steigende, weltweite Energiebedarf gedeckt werden, müssen alternative Energiequellen zu den fossilen Brennstoffen genutzt werden. Nach einer Studie der Bundesregierung zum "Ökologisch optimierten Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energien in Deutschland" [4] von 2004 können im Jahr 2050 über 45 % der Wärmeversorgung in Deutschland und ca. 65 % des Stromverbrauchs durch erneuerbare Energien gedeckt werden. Im Energiekonzept aus dem Herbst 2010 setzt sich die Bundesregierung noch ehrgeizigere Ziele. Demnach soll der Anteil erneuerbarer Energien am gesamten Energieverbrauch 2050 bei ca. 60 % und der Anteil am Stromverbrauch bei 80 % liegen [5]. Neben Windkraft spielen dabei vor allem Solarthermie und Photovoltaik eine große Rolle.

Die Anfänge der Photovoltaik liegen bereits im 19. Jahrhundert. 1883 entwickelte Charles Fritts die erste anorganische Solarzelle, indem er Selen dünn mit Gold beschichtete. Heute haben Solarzellenmodule aus polykristallinem Silizium den größten Anteil am Solarzellenmarkt und erreichen Wirkungsgrade von bis zu 17,5 % [6]. Die Nachteile der kristallinen Si-Solarzellen liegen in den hohen Produktionskosten aufgrund des hohen Materialverbrauchs und der Notwendigkeit einer aufwendigen Reinigung des Siliziummaterials. Günstigere Alternativen hierzu bieten Dünnschichtsolarzellen aus direkten Halbleitern wie beispielsweise CdTe. Schon 1956 wurde CdTe als Solarzellenmaterial von Loferski vorgeschlagen [7]. In den letzten Jahren haben CdTe-Dünnschichtsolarzellen in der Photovoltaikindustrie stark an Bedeutung zugenommen. So verwendet der Marktführer First Solar aus den USA CdTe als Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen und gab im Juli 2011 bekannt, einen neuen Spitzen-Wirkungsgrad von 17,3 % und Modulleistungen von 13,4 % erreicht zu haben [8, 9]. CdTe-Dünnschichtsolarzellen ermöglichen nicht nur hohe Wirkungsgrade, sondern können auch mit einfachen und kostengünstigen Verfahren hergestellt werden. So erwartet First Solar bis zum Ende des Jahres 2011 eine jährliche Produktionskapazität von 2,3 GW zu erreichen [10]. Bei einem theoretischen Wirkungsgrad von fast 30 % [11] (siehe Kapitel 2.1.3) besteht jedoch weiter ein großes Potential zur Wirkungsgradsteigerung. Kernpunkte der aktuellen Forschung und Entwicklung an CdTe-Dünnschichtsolarzellen sind in Kapitel 2.2.3 aufgeführt.

Um hohe Wirkungsgrade erreichen zu können, müssen Verluste durch kleine Löcher in den Halbleiterschichten, sogenannte "pinholes", und Rekombination an den Grenzflächen minimiert werden. Besonders die Grenzfläche zwischen dem TCO-Frontkontakt und dem CdTe-Absorbermaterial weist eine hohe Konzentration an Grenzflächendefekten auf. Durch dünne CdS-Schichten kann das TCO vom CdTe getrennt werden. Dafür muss die CdS-Schicht jedoch möglichst dicht und glatt sein. Zum Erreichen hoher Kurzschlussströme und damit hoher Wirkungsgrade, muss die CdS-Schicht außerdem so dünn wie möglich sein, um die Lichtabsorption für Wellenlängen unter 500 nm im CdS zu minimieren. Zur Herstellung der CdS-Schichten wird häufig Chemische Badabscheidung (engl. chemical

---

bath deposition, CBD) verwendet. Mit solchen Schichten wurden auch bereits Wirkungsgrade über 16 % erzielt [12]. Trotz dieser hohen Wirkungsgrade ist Close Space Sublimation (CSS) aufgrund hoher Abscheideraten und damit hoher Durchsätze die attraktivere Methode für die großflächige Produktion der Schichten. Auch mit CdS-Schichten, die mittels CSS hergestellt wurden, konnten Wirkungsgrade über 15 % erreicht werden [13]. Das CdS-Wachstum und die Möglichkeiten, das Wachstum zu kontrollieren, wurden für die Chemische Badabscheidung von vielen Arbeitsgruppen ausführlich untersucht [13, 14, 15, 16]. Zum Wachstum von CdS-Schichten, die mit CSS hergestellt wurden, gibt es dagegen weniger Veröffentlichungen [17, 18] insbesondere auf fluordotierten Zinnoxid (FTO)- und aluminium-dotierten Zinkoxid (AZO)-Substraten. In Kapitel 5 wurde daher der Einfluss der Substrattemperatur, der Depositionsrate und des TCO-Substrates auf das Wachstum von mit CSS abgeschiedenen CdS-Schichten untersucht.

Die hohen Abscheideraten stellen auch bei der industriellen Herstellung der CdTe-Absorberschichten einen wichtigen Vorteil gegenüber anderen Herstellungsmethoden wie Kathodenzerstäuben (Sputtern) [19] und Hoch-Vakuum-Verdampfen (engl. high vacuum evaporation, HVE) [20, 21] dar. Insbesondere zur Realisierung von guten p-i-n-Strukturen ist zudem wichtig, möglichst dichte und dünne CdTe-Schichten abzuschleiden [22]. In den Kapiteln 6.1 und 6.2 sind daher Untersuchungen zum Wachstum von CdTe-Schichten mit CSS in Abhängigkeit der Substrattemperatur, der CdS-Schicht und des TCO-Substrates zusammengefasst.

Der wichtigste Produktionsschritt zur Verbesserung der Effizienz der CdTe-Solarzellen ist die sogenannte Aktivierung, ein Tempersschritt in chlorhaltiger Atmosphäre. Neben deutlicher Verbesserung der Kennwerte der Solarzelle [23, 24, 7] wurden Kornwachstum [25, 26], Rekristallisation [25, 26, 27], Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche [26, 28] und Änderungen der Dotierungen im CdS- und CdTe-Material [29] als Folgen der Aktivierung beobachtet. Kapitel 6.3 dieser Arbeit befasst sich mit den Auswirkungen der CdCl<sub>2</sub>-Aktivierung abhängig vom Ausgangszustand der CdTe-Schicht und vom Substratmaterial.

Zur Untersuchung des Wachstums der Halbleiterschichten und der Auswirkungen der CdCl<sub>2</sub>-Aktivierung wurden die verschiedenen Schichten unter anderem mit Rasterkraftmikroskopie (AFM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Photoelektronenspektroskopie (XPS /UPS) charakterisiert. Einige Grundlagen zu den verwendeten Charakterisierungsmethoden sind in Kapitel 3 zusammengefasst.

Bei der Herstellung von CdTe-Schichten mit CSS für hoch effiziente Solarzellen werden in der Regel Substrattemperaturen über 450 °C während der Abscheidung verwendet [13, 30]. Sollen jedoch geringere Absorberdicken z.B. für p-i-n-Solarzellen realisiert werden, bieten sich geringere Substrattemperaturen an, da diese zu einer glatteren Schicht führen (siehe Kapitel 6.1). Durch eine geringere Substrattemperatur wird zudem der Energieaufwand zur Herstellung der Solarzelle verringert. Außerdem kann die Endtemperatur des Substrates schneller erreicht werden, wodurch sich die Produktionslinie verkürzt und somit der Durchsatz erhöht. Beides ermöglicht eine kostengünstigere Produktion der Solarzellen. Auf der Grundlage der Ergebnisse von J. Luschitz [27, 31] zur Abhängigkeit der Textur der CdTe-Schichten und des Wirkungsgrades der Solarzellen von der Substrattemperatur während der CSS-Abscheidung wurde eine Tieftemperatur-CdTe-Abscheidung mit einer maximalen Substrattemperatur von 340 °C entwickelt. Die Ergebnisse zu diesen Tieftemperatur-CdTe-Solarzellen sind in Kapitel 7 beschrieben.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel sind Grundlagen zur Funktion von Solarzellen im Allgemeinen, wie der p-n-Kontakt, das Sonnenspektrum und der theoretische Wirkungsgrad, (siehe Abschnitt 2.1) sowie zu CdTe-Dünnschichtsolarzellen im Speziellen (siehe Abschnitt 2.2) zusammengefasst. Abschnitt 2.2.3 gibt zudem einen Überblick über die aktuelle Forschung und Entwicklung an CdTe-Dünnschichtsolarzellen. Die Materialeigenschaften der zur Herstellung der Solarzellen verwendeten Materialien sind in Teilkapitel 2.3 beschrieben. Abschnitt 2.4 fasst einige Grundlagen zum Wachstum dünner Schichten zusammen.

---

### 2.1 Allgemeine Grundlagen zu Solarzellen

---

---

#### 2.1.1 Der p-n-Kontakt

---

Solarzellen werden zur direkten Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie verwendet. Der wesentliche Bestandteil der Solarzelle ist dabei ein gleichrichtender Kontakt, eine Diode [32, 33]. Diese Diode kann aus einem p-n-Homokontakt, oder p-n-Heterokontakt bestehen. Homokontakte werden entweder durch Diffusion von Akzeptoren in einen n-Halbleiter, Diffusion von Donatoren in einen p-Halbleiter, oder durch Ionenimplantation von Dotieratomen hergestellt [32]. Halbleiter-Heterokontakte sind Kontakte zwischen unterschiedlichen Halbleitermaterialien.

Beim Kontakt des n-dotierten und p-dotierten Halbleiters entsteht ein Diffusionsstrom, durch den sich die unterschiedlichen Löcher- und Elektronenkonzentrationen ausgleichen. Aus dem n-leitenden Halbleiter diffundieren Elektronen in den p-leitenden Bereich und umgekehrt diffundieren Löcher aus dem p-Halbleiter in den n-leitenden Bereich und rekombinieren dort als Minorität mit den Majoritätsladungsträgern [34]. In einem Bereich um die Grenzfläche herum, der sogenannten Raumladungszone, bleiben im n-Halbleiter positive Donatoren und im p-Halbleiter negative Akzeptoren als unbewegliche Störstellen zurück. An der Grenzfläche baut sich so ein elektrisches Feld auf, welches einen Driftstrom verursacht, der dem Diffusionsstrom entgegengerichtet ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht gleichen sich die Ferminiveaus (elektrochemisches Potential) auf beiden Seiten der Grenzfläche gleichen an und es entsteht eine Bandverbiegung. Abbildung 2.1 zeigt diese Bandverbiegung in einem p/n-Homokontakt und die Richtung des Diffusions- und Driftstroms der Elektronen [35].

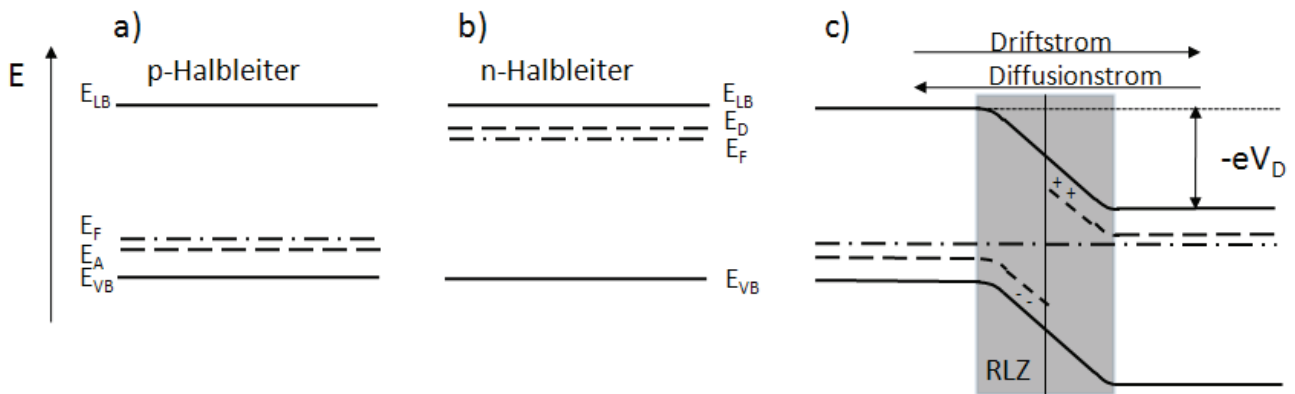


Abbildung 2.1: p-n-Homokontakt vor (a, b) und nach (c) Kontakt. Die Richtungen Drift- und Diffusionsstroms für die Elektronen ist in c) durch Pfeile angedeutet. Der grau hinterlegte Bereich hebt die Raumladungszone (RLZ) hervor [35].

In einer Solarzelle wird der p-n-Übergang mit Licht bestrahlt. Mit der Energie der absorbierten Photonen werden im Halbleiter Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben, wo-

mit sogenannte Elektron-Loch-Paare entstehen. In der Raumladungszone am p-n-Kontakt werden die Ladungsträger getrennt und können so zum Stromtransport über die Kontakte beitragen. Da die Bandverbiegung maximal so groß wie die Bandlücke des Halbleiters werden kann, limitiert die Bandlücke auch die maximal erreichbare Spannung bei geöffnetem Stromkreis (Leerlaufspannung). Die maximal erreichbare Stromdichte ist davon abhängig, welcher Teil des Sonnenlichts im Halbleiter absorbiert werden kann und steigt mit kleinerer Bandlücke. Für eine Solarzelle mit nur einem Absorbermaterial kann die optimale Bandlücke daher nur unter Berücksichtigung beider Werte und des Sonnenspektrums gefunden werden

## 2.1.2 Das Sonnenspektrum

Das Sonnenspektrum kann durch das Spektrum eines schwarzen Strahlers mit der Oberflächentemperatur der Sonne (5900 K), entsprechend dem planck'schen Strahlungsgesetz, angenähert werden. Durch Licht-Absorption in der Erdatmosphäre wird das Sonnenspektrum verändert und hängt von der Länge der Strecke ab, die das Licht durch die Erdatmosphäre zurücklegt. Die unterschiedliche spektrale Verteilung durch die Absorption der Erdatmosphäre wird mit AM X (AM = air mass) bezeichnet. Das Spektrum im Weltraum (ohne Absorption durch die Erdatmosphäre) wird mit AM0 bezeichnet. AM 1 bezeichnet das Sonnenspektrum bei senkrechtem Auftreffen auf die Erdoberfläche, also dem kürzesten Weg durch die Atmosphäre. Steht die Sonne tiefer und trifft mit einem flacheren Winkel auf die Erdoberfläche, verlängert sich der Weg des Lichts durch die Atmosphäre relativ zu senkrechtem Einfall um den Faktor X. Das entsprechende Sonnenspektrum wird mit AM X bezeichnet. Bei AM 1,5 muss das Licht also einen eineinhalb fachen Weg durch die Atmosphäre zurücklegen. Das AM 1,5-Spektrum wird als Standardspektrum zur Beleuchtung bei Kennlinien-Messungen von Solarzellen verwendet. Die Energiestromdichte dieses Spektrums ist festgelegt auf  $1 \text{ kW/m}^2$ . In Abbildung 2.2 ist die spektrale Verteilung des Sonnenlichts für AM 0, AM 1,5 und einen schwarzen Strahler mit 5900 K dargestellt.

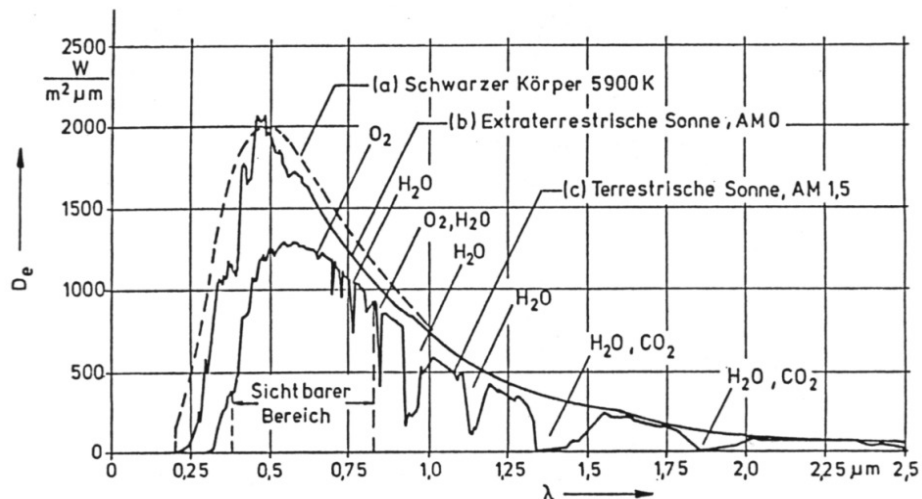


Abbildung 2.2: Spektrale Verteilung des Sonnenlichts für AM 0, AM 1,5 und einen schwarzen Strahler mit 5900 K [36].

---

### 2.1.3 Theoretischer Wirkungsgrad

---

In einer Solarzelle, die aus einem p-n-Übergang besteht, ist der Anteil der Photonen, die in der Solarzelle absorbiert werden, abhängig von der Bandlücke  $E_G$  des Halbleiters. Für  $E_G = 0$  können alle Elektronen absorbiert werden. Mit steigender Bandlücke reduziert sich der Anteil der absorbierten Photonen und damit auch der maximal erreichbare Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  der Solarzelle. Werden Photonen mit einer größeren Energie als  $E_G$  absorbiert, wird die überschüssige Energie als Wärme an das Gitter abgegeben, bis die angeregten Elektronen die Energie des Leitungsbandminimums erreicht haben. Die maximal erreichbare Leerlaufspannung  $V_{oc}$  wird entsprechend null für  $E_G = 0$  und steigt mit größerer Bandlücke [37, 11, 33]. Da sich der Wirkungsgrad einer Solarzelle aus  $\eta = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF$  ergibt (siehe Kapitel 3.5), wird  $\eta$  null für  $E_G = 0$  und für  $E_G \rightarrow \infty$ .

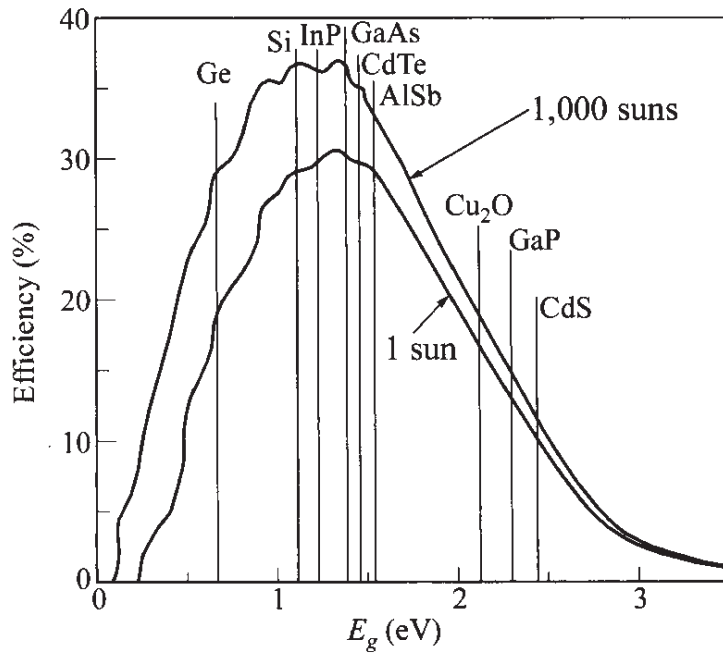


Abbildung 2.3: Theoretischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Bandlücke  $E_G$  für AM 1,5-Beleuchtung in einfacher und tausendfacher Konzentration und Bandlücken einiger Solarzellenmaterialien. [11].

Unter Berücksichtigung einiger Näherungen kann ein theoretischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit von  $E_G$  berechnet werden [37]. In Abbildung 2.3 ist diese Funktion für das AM 1,5-Spektrum in einfacher (1 sun), bzw. tausendfacher Konzentration (1000 suns) dargestellt [11]. Zusätzlich sind die Bandlücken einiger Halbleiter, die in Solarzellen verwendet werden, eingezeichnet. Theoretisch sind nach dieser Berechnung bei Raumtemperatur und normalem Sonnenlicht (AM 1.5) Wirkungsgrade von nahezu 30 % erreichbar. Die größten Wirkungsgrade können dabei unter Verwendung von Absorbern mit Bandlücken zwischen 1 eV und 1,5 eV erreicht werden.

---

### 2.1.4 Solarzellenarten

---

Solarzellen können je nach Absorberdicke und Material in verschiedene Gruppen eingeteilt werden wie beispielsweise Dickschicht-Solarzellen (kristalline Silizium-Solarzellen), Dünnschichtsolarzellen und Organische Solarzellen bzw. Farbstoffsolarzellen.

Kristalline Silizium-Solarzellen werden aus mono-kristallinen oder poly-kristallinen ca. 200  $\mu\text{m}$  dicken, leicht p-dotierten Wafern hergestellt und daher als Dickschicht-Solarzellen bezeichnet. Die Ver-

---

wendung eines deutlich dünneren Absorbers ist aufgrund der indirekten Bandlücke und der damit verbundenen geringen Absorption des kristallinen Siliziums nicht möglich. An der Oberfläche wird eine ca. 0,2 - 0,3  $\mu\text{m}$  tiefe Schicht stark n-dotiert um einen p-n-Kontakt herzustellen. Das Si-Absorbermaterial muss besonders rein und fehlerfrei sein, damit die Elektronen-Loch-Paare in der dicken Halbleiterschicht nicht rekombinieren, bevor sie die Kontakte erreichen. Damit möglichst viel Sonnenlicht in die Zelle eindringen kann, wird der Emitter über schmale Kontaktfinger kontaktiert. An der Rückseite kann die Kontaktierung ganzflächig erfolgen. Auf die Oberfläche wird eine Antireflexschicht aus Siliziumnitrid aufgebracht, um möglichst viel Licht in die Solarzelle einzukoppeln. Zusätzlich kann die Zellenoberfläche texturiert werden, um die Einfangwahrscheinlichkeit des Lichts zu erhöhen. Aufgrund des hohen Materialaufwands und der nötigen Reinheit der Si-Wafer ist die Herstellung von kristallinen Si-Solarzellen verhältnismäßig teuer.

Bei der Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen werden Halbleiter in dünnen Schichten von nur einigen  $\mu\text{m}$  auf ein Trägermaterial aufgetragen. Durch den geringeren Materialverbrauch gegenüber der herkömmlichen kristallinen Si-Solarzellen bieten sich hier Einsparmöglichkeiten. Das Trägermaterial kann in jede beliebige benötigte Größe zugeschnitten und die Schichten können mit großflächigen Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Als Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen werden amorphes Silizium und Verbindungshalbleiter mit direkter Bandlücke wie GaAs, Kupfer-Indium-(Gallium)-Diselenid (CIS, CIGS) und Cadmium-Tellurid (CdTe) verwendet. Die Bandlücken dieser Materialien liegen zwischen 1 eV und 1,5 eV. Damit ergeben sich aus dem Shockley-Queisser-Limit [37, 11] theoretische Wirkungsgrade von nahezu 30 % (siehe Abbildung 2.3 [11]). Der p-n-Übergang wird bei diesen Verbindungshalbleitern in der Regel durch einen Halbleiter-Heterokontakt erzielt. Bei CdTe-Dünnschichtsolarzellen wird beispielsweise leicht p-dotiertes CdTe auf n-dotiertes CdS aufgebracht. Mehr zum Aufbau von den in dieser Arbeit untersuchten CdTe-Dünnschichtsolarzellen ist Kapitel 2.2 zu entnehmen.

Eine weitere Gruppe von Solarzellen stellen die organischen und Komposit-Solarzellen dar. Diese Solarzellen werden aus organischen Halbleitermaterialien und Kombinationen von organischen und anorganischen Materialien (Komposite) hergestellt. Die organischen Solarzellen können in zwei Gruppen eingeteilt werden: Die farbstoffsensibilisierten Solarzellen, auch Grätzel-Zellen genannt, und Solarzellen mit Heterogrenzflächen organischer Materialien. Aufgrund der hohen Absorption der organischen Farbstoffe ist die Herstellung von sehr dünnen und in Kombination mit flexiblen Substraten auch biegsamen Solarzellen möglich. Dies könnte die Verwendung von organischen Solarzellen in mobilen Anwendungen ermöglichen. Einfache, großflächige Abscheideverfahren können eine kostengünstige Herstellung der Solarzellen erleichtern. Mit Wirkungsgraden von maximal 8,3 % [6] mit Polymer-Solarzellen und 10,4 % mit farbstoffsensibilisierten Solarzellen [38] im Labormaßstab liegen die organischen Solarzellen jedoch hinter den anorganischen Alternativen, CdTe mit  $\eta=16,7\%$  [39] und CIGS mit  $\eta=19,6\%$  [40], zurück.

Als Weiterentwicklung der Einzelzellen sind die sogenannten Tandem-Solarzellen zu nennen. Die Erhöhung des Wirkungsgrades dieser Zellen beruht auf dem Prinzip, mehrere Halbleiter unterschiedlicher, kleiner werdender Bandlücke hintereinander zu schalten. Photonen, deren Energie zu gering ist, um der ersten Halbleiterschicht absorbiert zu werden, treten durch die Schicht hindurch und werden in der zweiten bzw. dritten Schicht absorbiert. Dadurch wird die Energie des Sonnenspektrums besser genutzt und höhere theoretische Wirkungsgrade sind möglich (siehe Abschnitt 2.1.3). Durch Kombination des Prinzips der Tandem-Solarzelle und Bündelung des Sonnenlichts auf eine Zelle (Konzentrator-Zelle) konnten Wirkungsgrade über 40 % erzielt werden [41, 42]. Die nötigen zusätzlichen Arbeitsschritte dieser Tandem- und Konzentratorzellen erhöhen jedoch den Herstellungspreis und werden daher nur für spezielle Anwendungen genutzt.

## 2.2 Die CdTe-Dünnschichtsolarzelle

### 2.2.1 Aufbau der CdTe-Dünnschichtsolarzelle

Die CdTe-Dünnschichtsolarzelle ist aus mehreren Schichten aufgebaut. In den meisten Fällen wird die Solarzelle in Superstratkonfiguration, das heißt, ausgehend vom Frontkontakt der Zelle, hergestellt. Dafür wird zunächst auf ein Glassubstrat eine Schicht aus einem transparenten leitfähigen Oxid (TCO) als Frontkontakt aufgebracht. Darauf kann eine dünne Pufferschicht aus einem Isolator als HRT-Schicht (engl.: highly resistive transparent oxide) folgen. Auf diesem Substrat wird mittels Hoch-Vakuum-Verdampfen (HVE) [20, 21, 25], close space sublimation (CSS) [30, 13, 17, 18, 43], Sputtern [19, 44, 45, 46] oder chemischer Badabscheidung (CBD) [16, 47, 15, 14] eine 50 - 200 nm dicke CdS-Fensterschicht aufgebracht. Das CdTe kann ebenfalls mit diesen Methoden abgeschieden werden, wobei häufig die CSS-Methode, welche hohe Aufdampfraten ermöglicht, verwendet wird. Dabei werden Schichten von ca. 5  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Anschließend folgt die so genannte Aktivierung, bei der die Probe in chlorhaltiger Umgebung ausgelagert wird. Zur Aktivierung können verschiedene chlorhaltige Materialien wie beispielsweise NaCl [48],  $\text{ZnCl}_2$  [49], HCl [50, 51] und  $\text{FCF}_2\text{Cl}$  (Freon) [52, 53] verwendet werden. In den meisten Fällen wird  $\text{CdCl}_2$  genutzt [7]. Dafür wird die Probe entweder einer  $\text{CdCl}_2$ -Gasphase ausgesetzt, mittels CSS oder HVE mit einer  $\text{CdCl}_2$ -Schicht bedeckt, oder mit einer  $\text{CdCl}_2$ -Lösung in Methanol benetzt und anschließend getempert. Die Rolle der Atmosphäre in der die Probe geheizt wird und der Anwesenheit von Sauerstoff während der Aktivierung ist Gegenstand von Diskussionen [54]. Es wird davon ausgegangen, dass während der Aktivierung Cl in die Schicht diffundiert und zu Kornwachstum, Umstrukturierung der Kornorientierung und Rekristallisation [28, 25, 27, 55] führt. Desweiteren führt die Aktivierung zur Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche und zur Bildung einer Mischphase [25, 13, 54, 56]. Vor dem Aufbringen eines metallischen Rückkontakts wird die Oberfläche der Probe in der Regel entweder mit einer Mischung aus Phosphorsäure und Salpetersäure (NP-Ätze) oder einer Brom/Methanol-Lösung nass-chemisch geätzt. Dabei wird die beim Aktivieren entstandene Oxidschicht entfernt und es entsteht eine Tellurschicht an der Oberfläche, welche den Kontakt zum metallischen Rückkontakt verbessert. Die bisher besten CdTe-Solarzellen wurden mit kupferhaltigen Rückkontakten hergestellt [13, 39]. Allerdings gibt es bei Solarzellen mit kupferhaltigen Rückkontakten Probleme mit der Langzeitstabilität [57].

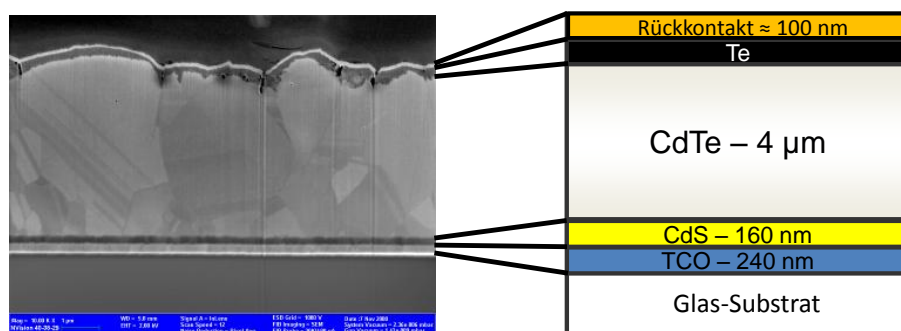


Abbildung 2.4: REM-Aufnahme (links) und schematische Darstellung (rechts) des Querschnitts einer polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzelle in Superstratkonfiguration.

Abbildung 2.4 zeigt den Schichtaufbau einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle in Superstratkonfiguration anhand einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme und einer schematischen Darstellung.



## 2.2.2 Banddiagramm der CdTe-Dünnschichtsolarzelle

Wie Fritsche et al. [58, 29, 59] gezeigt haben, ergibt sich aus dieser Schichtstruktur kein einfacher p-n-Übergang wie bei einer kristallinen Silizium-Solarzelle, sondern eine komplizierte Struktur zwischen einer idealen p-n- und einer p-i-n-Struktur [22]. Dabei ist die CdS-Schicht n-dotiert, das CdTe im Material intrinsisch, d.h. undotiert, und am Übergang zur Tellurschicht p-dotiert. Ein entsprechendes Banddiagramm ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

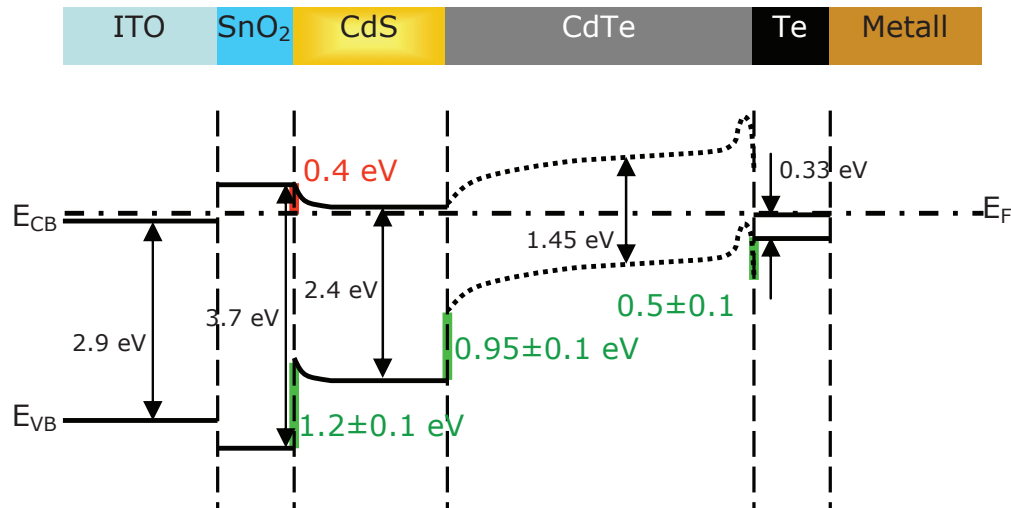


Abbildung 2.5: Banddiagramm einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle [45] aus Photoelektronenspektroskopie-Messungen [29, 59]. Energiebarrieren für Löcher sind grün eingezeichnet, Barrieren für Elektronen in rot.

## 2.2.3 Forschung und Entwicklung an CdTe-Dünnschichtsolarzellen

Mit CdTe-Dünnschichtsolarzellen konnten bereits Wirkungsgrade über 16,0 % erzielt werden [39, 60]. Gegenüber einem theoretischen Wirkungsgrad von 29,7 % [11] ist jedoch weiteres Potential zur Optimierung zu erwarten. Dabei sind sowohl Fragen zum Verständnis der einzelnen Prozessschritte, als auch technologische Fragestellungen Gegenstand von Forschung und Entwicklung an CdTe-Dünnschichtsolarzellen. Im Folgenden sind einige Punkte der aktuellen Forschung und Entwicklung aufgelistet.

- Untersuchung alternativer Frontkontaktmaterialien zu zinndotiertem Indiumoxid (ITO) und fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO) wie z.B. aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) [19, 21, 20],  $\text{CdSnO}_4$  [12] und deren Auswirkung auf das Wachstum der folgenden Schichten [43] (siehe Kapitel 5.2).
- Einführung von dünnen Pufferschichten mit hohem elektrischen Widerstand zwischen Frontkontaktmaterial und CdS-Schicht. Die Pufferschichten dienen einerseits als Diffusionsbarrieren für Elemente aus dem TCO oder Glassubstrat [61, 62], andererseits sollen durch die Einführung der Pufferschichten durch Erhöhung des Gesamt-Kurzschlusswiderstands die Leerlaufspannungen der Solarzellen auch bei reduzierter CdS-Schichtdicke erhöht werden [63, 64]. Bei der Verwendung von AZO als Frontkontaktmaterial kann die Pufferschicht zusätzlich als Schutzschicht vor thermischen und chemischen Einflüssen wirken [65, 66, 21].
- Reduzierung der CdS-Schichtdicke mit dem Ziel einer erhöhten Quanteneffizienz im Wellenlängenbereich unter 500 nm und somit eines höheren Photostroms. Gleichzeitig muss auch bei reduzierter

---

CdS-Schichtdicke die Bildung von Löchern in der CdS-Schicht und damit direkter Kontakt von CdTe und TCO vermieden werden. Um dieses Ziel zu erreichen ist es nötig das CdS-Wachstum zu verstehen und gezielt durch die Prozessparameter und die Wahl des TCO-Substrates kontrollieren zu können [67, 68](siehe Kapitel 5).

- Verringerung der Materialkosten und Verbesserung des Serienwiderstand und damit des Füllfaktors der Zelle durch Reduzierung der CdTe-Absorberdicke [69, 70, 71]. Darüber hinaus ist eine reduzierte CdTe-Schichtdicke auch zum Erreichen einer p-i-n-Struktur notwendig [22]. Um eine dünne, homogene CdTe-Schicht herstellen zu können ist es wie bei der CdS-Schicht wichtig die Einflüsse von Herstellungsverfahren, Abscheidebedingungen und Substrat auf das Wachstum der CdTe-Schicht zu verstehen und zu kontrollieren [72, 73, 74, 75](siehe Kapitel 6).
- Entwicklung einer schnellen und kostengünstigen Methode zur Herstellung der CdTe-Schicht. Hierzu wurde eine CSS-Abscheidung bei reduzierten Substrattemperaturen entwickelt [30, 31, 76], (Kapitel 7).
- Optimierte p-n-, oder p-i-n-Struktur. Die in Abschnitt 2.2.2 gezeigte Bandstruktur stellt einen schlechten Kompromiss zwischen einer optimalen p-n-Struktur und einer optimalen p-i-n-Struktur dar [22]. Um eine verbesserte p-n-Struktur zu erhalten muss eine stärkere p-Dotierung der CdTe-Schicht realisiert werden [77, 78, 79, 80, 81]. Für eine ideale p-i-n-Struktur ist keine hohe Dotierung des CdTe, jedoch eine deutlich verringerte Schichtdicke notwendig [22].
- Verständnis des Einflusses der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung auf die elektronischen und morphologischen Eigenschaften der CdTe-Solarzelle [28, 25, 26](siehe Kapitel 6.3).
- Cd-freie Aktivierungsmethoden als Alternative zur Aktivierung mit  $\text{CdCl}_2$  werden gesucht, da  $\text{CdCl}_2$  sehr giftig und schlecht zu lagern ist [48, 49, 50, 51, 52, 53].
- Entwicklung eines Aktivierungsschrittes der in die CdTe-Schichtherstellung integriert ist [23]. Durch ein derart integriertes Aktivierungsverfahren kann ein Prozessschritt eingespart und somit Herstellungskosten reduziert werden.
- Verbesserung der Rückkontakteigenschaften hinsichtlich elektronischer Barrieren [82, 83, 84] an der Grenzfläche CdTe/Rückkontakt und guter Langzeitstabilität (kupferfreie Kontakte) [85, 86, 87]. Darüber hinaus werden Möglichkeiten gesucht nasschemische Ätzprozesse wie das NP-Ätzen zu vermeiden [88].

---

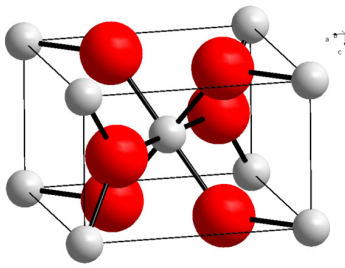
## 2.3 Die verwendeten Materialien

---

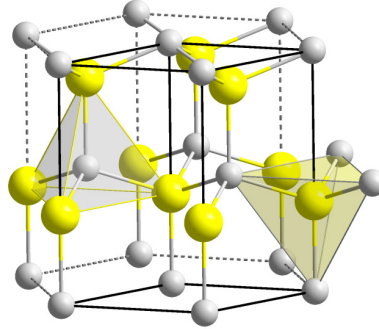
In diesem Kapitel werden die Materialien vorgestellt, die zur Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen verwendet wurden. Als Frontkontaktmaterial wurde in dieser Arbeit weitgehend fluordotiertes Zinnoxid (FTO) genutzt aber auch das Wachstum von CdS auf aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO) untersucht und erste Solarzellen auf AZO-Frontkontakten hergestellt. Beide Materialien zählen zu den transparenten leitfähigen Oxiden (TCO) und ihre Eigenschaften werden unter Punkt 2.3.1 beschrieben.

CdS, das als Fensterschicht und n-Halbleiter in der Solarzelle verwendet wird, zählt wie der Absorber CdTe zu den II-VI-Halbleitern. Das bedeutet sie setzen sich aus einem Anion der 6. Hauptgruppe (Chalkogene, Erzbildner) und einem Kation der 2. Hauptgruppe (Erdalkalimetalle), bzw. der 2. Nebengruppe (Zinkgruppe), zusammen. CdS und CdTe sind sogenannte direkte Halbleiter, das Minimum des Leitungsbandes liegt im k-Raum über dem Maximum des Valenzbandes. In den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 werden die Eigenschaften dieser beiden Halbleiter genauer beschrieben.

Tetragonale Rutil-Struktur:  
z.B.  $\text{SnO}_2$



Hexagonale Wurtzit-Struktur:  
z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$



Kubische Zinkblende-Struktur:  
z.B.  $\text{CdTe}$

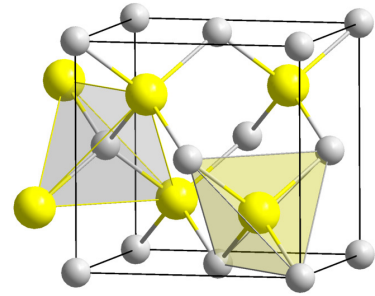


Abbildung 2.6: Modell der Kristallstrukturen in denen  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  und  $\text{CdTe}$  kristallisieren. Links ist die Rutilstruktur gezeigt. Im Fall von  $\text{SnO}_2$  stellen die grauen Kugeln die Zinn-Ionen, die Roten die Sauerstoff-Ionen dar. Die Wurtzit-Struktur (Mitte) ist bei normal Bedingungen die stabile Kristallstruktur von  $\text{ZnO}$  und  $\text{CdS}$ . Die grauen Kugeln symbolisieren die Zink- bzw. Cadmium-Ionen, die gelben Kugeln die Sauerstoff bzw. Schwefel-Ionen.  $\text{CdTe}$  kristallisiert in der Zinkblende-Struktur (rechts). Hier ist das Cadmium wieder als graue Kugeln dargestellt, die gelben Kugeln stehen für Tellur.

---

### 2.3.1 Transparente leitfähige Oxide für den Frontkontakt

---

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Solarzellen wurde als Frontkontakt in den meisten Fällen fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO) verwendet. Zinn(IV)-oxid ( $\text{SnO}_2$ ) kristallisiert in der tetragonalen Rutil-Struktur mit der Raumgruppe  $P4/2\text{mm}$  [89]. In der Natur liegt  $\text{SnO}_2$  als Hauptbestandteil des Minerals Kassiterit (Zinnstein) vor. Die Elementarzelle von  $\text{SnO}_2$  mit den Gitterparameter  $a=b=4,737$  und  $c=3,185$  [89] ist aus zwei Zinn-Kationen (grau) und vier Sauerstoff-Anionen (rot) aufgebaut (siehe Abbildung 2.6, links).  $\text{SnO}_2$  eignet sich als TCO-Material, da es mit einer optischen Bandlücke von  $\approx 3,7\text{eV}$  [90, 91] eine gute Transparenz im sichtbaren Spektralbereich aufweist. Zudem geht aus der Bandstruktur des Zinnoxids [92] hervor, dass Elektronen im Leitungsband eine geringe effektive Masse und somit eine hohe Beweglichkeit aufweisen. Die freie Ladungsträgerkonzentration im  $\text{SnO}_2$  kann sowohl durch intrinsische oder extrinsische Donatoren erhöht werden. In undotiertem  $\text{SnO}_2$  wirken zweifach ionisierte Sauerstoffleerstellen als intrinsische Donatoren und führen zu einer n-Leitfähigkeit des Materials [93, 94, 95]. Als extrinsischer Donator wird in der Regel Fluor oder Antimon verwendet, wobei durch die Dotierung mit F höhere elektrische Leitfähigkeiten erzielt werden [94, 96]. Die Dotierung mit Fluor erfolgt dabei durch die Substitution von 2-wertigem Sauerstoff auf dem Anionen-Gitter.

Als alternativer, kostengünstiger Frontkontakt wird aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) diskutiert. AZO zeichnet sich durch eine gute Dotierbarkeit und damit eine mögliche hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig großer optischer Transparenz aus. Zinkoxid kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit-, der kubischen Zinkblende- oder in der kubischen Kochsalz-Struktur. Die Wurtzitstruktur (siehe Abbildung 2.6, Mitte) ist unter normalen Bedingungen die thermodynamisch stabile Struktur. Bei Schichtwachstum auf kristallinen, kubischen Substraten kann  $\text{ZnO}$  in der Zinkblende-Struktur aufwachsen [97]. In der Kochsalz-Struktur kristallisiert  $\text{ZnO}$  nur unter hohen Drücken [98]. In Form von grobkörnigem Rotzinkerz (Zinkit) liegt  $\text{ZnO}$  in der Wurtzit-Struktur als Mineral vor. Bei der Abscheidung von polykristallinen Zinkoxid-Schichten wächst das  $\text{ZnO}$  sowohl auf amorphen wie auch den meisten kristallinen Substraten überwiegend mit einer  $\langle 0001 \rangle$ -Vorzugsorientierung auf und es wird kolumnares Korn-Wachstum beobachtet. Die c-Achse der Wurtzit-Einheitszelle steht dabei senkrecht auf dem Substrat.

---

Die Wurtzit-Modifikation des Zinkoxids ist ein Halbleiter mit direkter Bandlücke von 3,3 eV bei Raumtemperatur [97, 99]. Es absorbiert demzufolge UV-Licht und ist für sichtbares Licht transparent. Bedingt durch die nicht zentrosymmetrische Elementarzelle ist Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur piezoelektrisch.

Auch ohne gezielte Dotierung weist ZnO, ähnlich wie SnO<sub>2</sub>, eine n-Leitfähigkeit auf. Diese intrinsische Leitfähigkeit wird im Allgemeinen auf intrinsische Defekte wie interstitielles Zink Zn<sub>i</sub> und Sauerstoffleerstellen V<sub>O</sub> zurückgeführt. Die genaue Herkunft der Dotierung wird jedoch noch kontrovers diskutiert, da Berechnungen von Kohan et al. darauf hinweisen, dass weder Zn<sub>i</sub> noch V<sub>O</sub> als flache Donatoren wirken können [100]. Auch Wasserstoff im ZnO-Material könnte als Donator wirken und so für die n-Leitfähigkeit verantwortlich sein [101, 102]. Durch gezieltes Dotieren mit Elementen wie Aluminium, Indium oder Gallium kann die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxid deutlich erhöht werden. Im AZO führt nach Singh et al. Al<sup>3+</sup> auf Zn-Gitterplätzen zur verstärkten n-Dotierung [103].

Die Schwierigkeiten bei der Verwendung von AZO in CdTe-Dünnschichtsolarzellen liegen in der geringen thermischen und chemischen Stabilität des Materials. So nimmt die elektrische Leitfähigkeit von AZO drastisch ab, wird das Material an Luft bei 400 °C geheizt [104]. Dieses Problem könnte vermindert werden, indem man sowohl die Schichtabscheidung als auch die Aktivierung im Vakuum oder Inertgas bei Temperaturen unter 400 °C durchführt. Auch die schlechte chemische Stabilität von AZO könnte bei der Reinigung der Substrate sowie der Aktivierung mit einer CdCl<sub>2</sub>-Methanol-Lösung zu Schwierigkeiten führen. Nichtsdestotrotz stellt AZO eine interessante Alternative zu FTO und ITO als Frontkontaktmaterial dar. Daher wurde in den Kapiteln 5.2 und 6.2 auch das Wachstum der CdS und der CdTe-Schicht auf kommerziellem AZO der Firma Schott untersucht.

---

### 2.3.2 Cadmiumsulfid - CdS

---

CdS liegt in der Natur in Form der Mineralien Greenockite und Hawleyite vor [105]. Beide Mineralien zeigen eine gelbe Färbung. Bei Greenockite ist das CdS in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (Abbildung 2.6, Mitte), bei Hawleyite in der kubischen Zinkblende-Struktur (Abbildung 2.6, rechts) kristallisiert.

Die thermodynamisch stabile Kristall-Struktur des CdS bei Normalbedingungen ist die Wurtzit-Struktur. Diese unterscheidet sich von der Zinkblende-Struktur nur durch die unterschiedliche Stapelung der dichtest gepackten Ebenen. Die hexagonale Wurtzit-Struktur kann durch eine abwechselnde Stapelung von hexagonal dicht gepackten Anion- bzw. Kation-Ebenen mit der Stapelfolge ABAB beschrieben werden. Die kubische Zinkblende-Struktur baut sich aus dichtest gepackten Ebenen in der Stapelfolge ABCABC auf. In beiden Kristallstrukturen sind die Atome vierfach koordiniert.

CdS gehört zu den II-VI-Halbleitern und besitzt in der Wurtzit-Struktur eine direkte Bandlücke von 2,42 eV und absorbiert daher blaues Licht, ist jedoch für einen großen Teil des sichtbaren Lichts transparent. In der Regel weist CdS eine intrinsische n-Dotierung auf. Als Ursache für diese intrinsische Dotierung werden Schwefelfehlstellen angegeben [106, 107]. Anwendung findet CdS als Fenstermaterial und n-Halbleiter in CIS-, CIGS-, und CdTe-Dünnschichtsolarzellen [7].

---

### 2.3.3 Cadmiumtellurid - CdTe

---

CdTe gehört wie CdS zu den II-VI-Halbleitern und wird industriell durch Reaktion der Elemente hergestellt. Als Mineral in der Natur kommt CdTe nicht vor. CdTe kann entweder in der kubischen Zinkblende- (Abbildung 2.6, rechts) oder der metastabilen, hexagonalen Wurtzit-Struktur (Abbildung 2.6, links) kristallisieren [105]. Die Gitterparameter bei der thermodynamisch stabilen Zinkblende-Struktur liegen bei a=b=c=0,648 nm.

Zur Herstellung von dünnen CdTe-Schichten können verschiedene Methoden wie Kathodenzerstäuben (Sputtern) [19], Vakuum-Verdampfen (HVE) [20, 21, 25], Elektro-Deposition (ED) [108], Druckver-

vahren [109, 110, 111] und Close Space Sublimation (CSS) [30, 13] verwendet werden. Das Schichtwachstum ist dabei von der Abscheidemethode und den Prozessparametern abhängig. Luschitz et al. [75, 31] beobachteten einen Zusammenhang zwischen der Textur und Morphologie der CdTe-Schichten und der Substrattemperatur während der CSS-Abscheidung. Bei niedrigen Substrattemperatures wächst das CdTe mit einer starken  $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur auf, bei Temperaturen über 500 °C mit einer eher statistischen Orientierung der Körner. Auch bei der Verwendung von anderen Depositionsmethoden mit geringen Proben Temperaturen wurde eine  $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung festgestellt [108, 112].

Bei Raumtemperatur weist CdTe in der Zinkblende-Struktur eine direkte Bandlücke von 1,49 eV [113] auf. Für infrarotes Licht ist CdTe entsprechend transparent, sichtbares Licht dagegen wird im CdTe absorbiert. Aufgrund dieser Bandlücke, die nahe am Maximum des theoretischen Wirkungsgrades liegt (siehe Abbildung 2.3), und seines hohen Absorptionskoeffizienten von  $> 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (für  $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ ) [7] eignet sich CdTe gut als Absorber für Dünnschichtsolarzellen [114, 22]. Im Gegensatz zu Si und GaAs kann CdTe in den Dünnschichtsolarzellen gut als polykristallines Material verwendet werden [115, 114], da es nicht wie bei den anderen Materialien zu starker Rekombination der photogenerierten Ladungsträger an den Korngrenzen kommt [116]. Nachteile stellten jedoch die schlecht kontrollierbare Dotierbarkeit von CdTe [117, 81], und die toxischen Eigenschaften von Cadmiumverbindungen dar.

### 2.3.4 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase

Eine  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase kann sich bei der Aktivierung einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle oder Aufbringen einer CdTe-Schicht auf CdS bei hohen Temperaturen bilden. Dabei kommt es zu Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche und eine  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase entsteht [25, 13]. Bis zu einem S-Anteil von  $x = 0,3$  kristallisiert das Material in der kubischen Zinkblende-Struktur, für größere  $x$  in der hexagonalen Wurtzit-Struktur [7]. Die Gitterkonstante folgt dabei in jeder dieser beiden Strukturen der Vegard'schen Regel [118]. Auch die Bandlücke des Materials variiert mit  $x$ . Beim Übergang von der Zinkblende- zur Wurtzit-Struktur ( $x = 0,3$ ) weist die Bandlücke ein Minimum von 1,39 eV auf [7]. In Abbildung 2.7 ist der Verlauf der optischen Bandlücke des Mischkristalls mit dem Schwefel-Anteil  $x$  gezeigt [7]. Dieser Verlauf kann mit Gleichung 2.1 beschrieben werden [7]. Der sogenannte Bowingparameter wird aus experimentellen Daten bestimmt und beträgt für  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  1,8 eV.

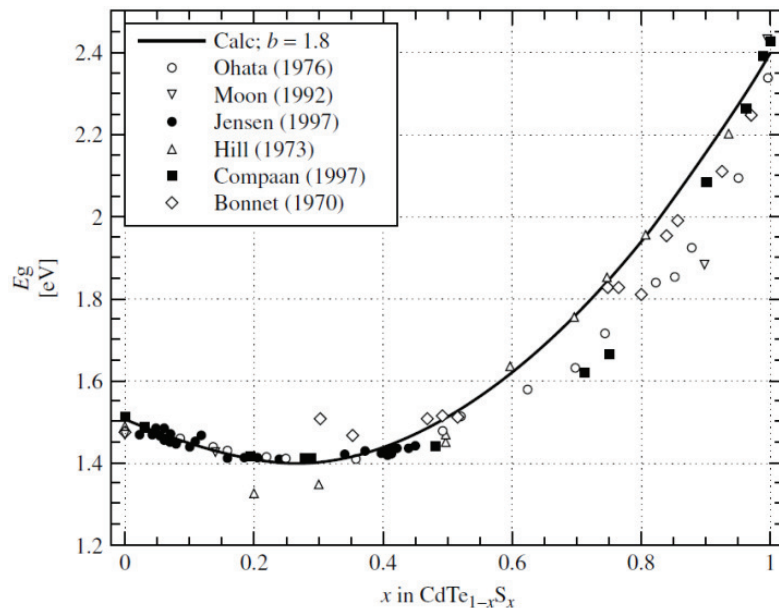


Abbildung 2.7: Optische Bandlücke der  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ -Mischphase. Die eingezeichnete Trendlinie wurde nach Gleichung 2.1 mit einem Bowingparameter von  $b = 1,8 \text{ eV}$  berechnet [7].

$$E_{g,m} = E_{g,A} \cdot x + E_{g,B} \cdot (1 - x) - b \cdot x(1 - x) \quad (2.1)$$

$E_{g,m}$ : Bandlücke der Mischphase  $A_xB_{1-x}$  ( $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ )

$E_{g,A}$ : Bandlücke der Komponente A ( $E_{g,\text{CdS}} = 2,4 \text{ eV}$ )

$E_{g,B}$ : Bandlücke der Komponente B ( $E_{g,\text{CdTe}} = 1,5 \text{ eV}$ )

$x$ : Stöchiometrie-Variabel der Verbindung  $A_xB_{1-x}$  ( $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ )

$b$ : Bowing-Parameter

## 2.4 Wachstum dünner Schichten

Das Wachstum dünner Schichten aus der Gasphase kann formal in die folgenden Teilprozesse unterteilt werden: Kondensation, Nukleation und Schichtwachstum [119, 120]. Bei der Kondensation gehen gasförmige Stoffe auf der Substratoberfläche in den festen Aggregatzustand über. Die auftreffenden Atome haften aufgrund von Adhäsion, chemischer Adsorption oder Van-der-Waals-Kräften an der Substratoberfläche. Werden mehr Atome auf der Oberfläche adsorbiert als desorbiert, kommt es zum Schichtwachstum. Die Adatome können auf der Probenoberfläche diffundieren. Treffen mehrere Adatome aufeinander und lagern sich zusammen, bilden sich Cluster. Die thermodynamische Stabilität dieser Cluster hängt dabei von ihrer Größe ab. Die freie Enthalpie des Clusters setzt sich aus seiner Oberflächenenergie und Volumenenergie zusammen. Die Anteile dieser beiden Energien ändern sich mit der Cluster-Größe. In Abbildung 2.8 ist die Gesamtenergie des Clusters sowie der Oberflächen- und Volumenanteil der Energie gegen den Keimradius aufgetragen. Bei einem bestimmten, kritischen Keimradius  $r^*$  wird die Gesamtenergie des Clusters maximal. Erst Cluster mit einem größeren Radius sind thermodynamisch stabil und werden als Keim oder Nucleus bezeichnet.

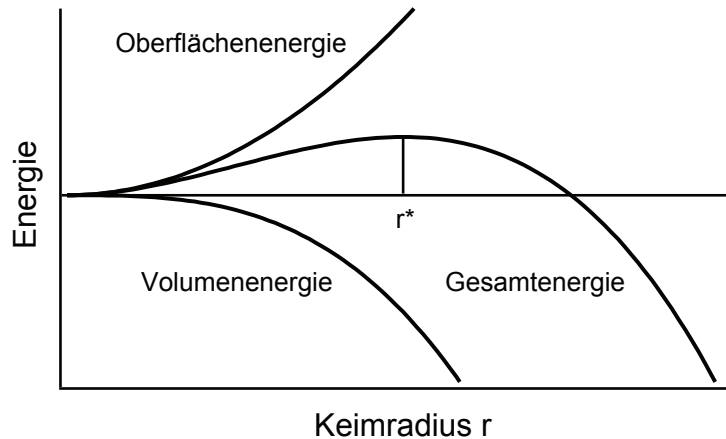


Abbildung 2.8: Schematisches Diagramm der Freien Energie eines Nukleationskeimes in Abhängigkeit des Keimradius  $r$ . Für  $r > r^*$  ist der Keim thermodynamisch stabil [121].

Die so gebildeten Keime können wachsen, indem sich mehrere Keime zusammenschließen, oder die Keime Adatome in ihrer Umgebung einfangen und in den Keim einbauen. Dieser Bereich um den Keim, in dem die Adatome eingefangen werden und keine neuen Keime bilden, wird Einfangzone genannt. Die Größe dieser Einfangzone hängt von den Oberflächendiffusionskoeffizienten der Adatome ab.

Abhängig von den Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht werden drei phänomenologisch verschiedene Wachstumsmodi beobachtet. Ist die Oberflächenenergie des Substrates  $\gamma_S$  größer als die Summe aus der Oberflächenenergie des Schichtmaterials  $\gamma_K$  und der Grenzflächenenergie  $\gamma_G$ , also  $\gamma_S > \gamma_K + \gamma_G$ , wächst die Schicht Atomlage für Atomlage auf. Dieses Lagenwachstum wird Frank-Van-der-Merve-Wachstum genannt. Ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und

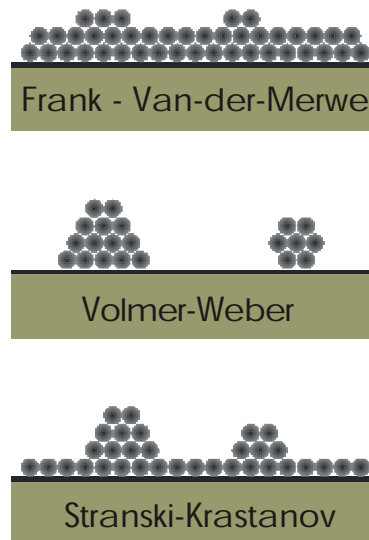


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Wachstumsmodi von Schichten auf Oberflächen: Lagenwachstum (Frank-Van-der-Merve, oben), Inselwachstum (Volmer-Weber, Mitte) und Lagen-Insel-Wachstum (Stranski-Krastanov, unten) [122].

Substrat schwach, die zwischen den einzelnen Adsorbatteilchen aber groß und es gilt  $\gamma_S < \gamma_K + \gamma_G$ , kommt es zur Bildung von dreidimensionalen Keimen, sogenannten Inseln. Das Inselwachstum wird als Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet. Eine Mischung aus Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Modus) tritt beispielsweise als Folge einer Gitterfehlanpassung auf. Die Wechselwirkung an der Grenzfläche ist zunächst groß, so dass eine oder mehrere Monolagen aufwachsen. Durch die Gitterfehlanpassung entstehen hohe Spannungen in der aufwachsenden Schicht und die Wechselwirkung der auftreffenden Atome untereinander wird größer als die zu den ersten Monolagen. Das weitere Wachstum erfolgt dann durch Ausbildung dreidimensionaler Inseln. In Abbildung 2.9 sind alle drei Schichtwachstumsarten schematisch dargestellt.

Die Koordination und Energie von Adatomen auf einem kristallinen Substrat kann sich für verschiedene Adsorptionsplätze unterscheiden. Bei einem hexagonalen Substrat kann ein Atom beispielsweise auf einem einfach koordinierten Top-Platz, einem 2fach koordinierten Brückenplatz (B2), einem 3fach koordinierten Muldenplatz (H3 oder "hollow") oder einem vierfach koordinierten T4-Platz adsorbieren [123]. Die Energien der verschiedenen Adsorptionsplätze sind von der Oberflächenstruktur und damit auch von der Orientierung des Substrates abhängig. Bei einem polykristallinen Substrat ohne ausgeprägte Textur kann es daher auf unterschiedlich orientierten Substratkörnern zu unterschiedlichen Wachstumsmodi und Orientierungen des Schichtmaterials kommen. Unterscheidet sich auch die Geschwindigkeit der Keimbildung und des Wachstums auf den unterschiedlichen Substratkörnern, kann sich in der Schicht eine Vorzugsorientierung ausbilden. Dabei überwiegt die Orientierung der Körner, die am schnellsten wachsen, während die langsam wachsenden unter Bildung von Poren überdeckt werden.

---

## 3 Die verwendeten Charakterisierungsmethoden

Die CdS- und CdTe-Schichten wurden mit Photoelektronenspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Kennwerte der Solarzellen wurden mittels IU-Kennlinienmessungen und Externer Quanteneffizienz bestimmt. Alle zur Charakterisierung der Proben verwendeten Methoden werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

---

### 3.1 Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS)

---

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) beruht auf dem Prinzip des äußeren Photoeffekts. Dabei werden Photoelektronen als Folge einer Bestrahlung mit Licht aus einer Probe emittiert. Die Energie des einfallenden Lichts muss für den Photoeffekt größer als die Austrittsarbeit der Probe sein. Der Photoeffekt wurde bereits 1839 von A. E. Becquerel entdeckt, 1886 von H. Hertz und W. Hallwachs systematisch untersucht und 1905 von Albert Einstein theoretisch erklärt. Bei der PES wird der Photoeffekt genutzt, indem die Photoelektronen energieabhängig detektiert werden. Von der kinetischen Energie der Photoelektronen können Rückschlüsse auf die Bindungsenergie der Elektronenzustände gezogen werden, aus denen die Elektronen emittiert wurden. Diese Bindungsenergien sind elementspezifisch und enthalten Informationen über die chemische Umgebung.

Ein Photoelektronenspektrometer ist im Prinzip aus einer Lichtquelle, einem Elektronenenergieanalysator und einem Elektronendetektor aufgebaut. Durch die auftreffende Strahlung (Röntgenstrahlung oder Ultraviolettes Licht) werden Photoelektronen aus oberflächennahen Atomen der Probe emittiert. Diese Photoelektronen werden von einem elektrostatischen Linsensystem auf den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert. Der Analysator besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Halbkugeln, an die eine Ablenkspannung  $V$  angelegt wird. In der Mitte zwischen den beiden Halbkugeln liegt eine Äquipotentiallinie. Die Elektronen, die die Energie  $E_{pass}$  besitzen, bewegen sich auf dieser Äquipotentiallinie durch den Analysator. Durch Anlegen einer Bremsspannung werden die Photoelektronen abgebremst, bis ihre kinetische Energie der Passenergie entspricht. Die Bremsspannung wird systematisch mit einer bestimmten Schrittweite variiert und die passierenden Elektronen werden in einem oder mehreren Channeltrons detektiert.

Die Bindungsenergien der Elektronen werden immer relativ zum Fermi-niveau angegeben. Über Gleichung 3.1 (nach [124]) steht die Bindungsenergie relativ zum Fermi-niveau ( $E_{bin}$ ) mit der kinetischen Energie der Elektronen ( $E_{kin}$ ) und der Anregungsenergie ( $h\nu$ ) in Zusammenhang. Mit  $\phi^{spec}$  wird hier die Austrittsarbeit des Spektrometers bezeichnet. Da  $\phi^{spec}$  schwer bestimmbar ist, wird die Fermienergie in den Spektren auf 0 definiert. Dazu wird in einer Kalibrierungsmessung das Fermi-niveau eines Metallstandards (Ag, Au, Cu) gemessen und auf 0 gesetzt. Da der Metallstandard und das Spektrometer während der Messung in elektrischem Kontakt stehen, gleichen sich ihre Fermi-niveaus an und das Fermi-niveau des Metallstandards entspricht dem des Spektrometers.

$$E_{bin} = h\nu - E_{kin} - \phi^{spec} \quad (3.1)$$

Als Anregungsstrahlung für XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) wurde in dieser Arbeit monochromatisierte  $K_\alpha$ -Strahlung einer Aluminiumkathode verwendet ( $h\nu = 1486,6$  eV). Für die UPS-Messungen wurde eine Helium-Gasentladungslampe verwendet. Abhängig von den Druckverhältnissen in der Lampe entstehen He I-Strahlung mit einer Energie von 21,22 eV und Helium II-Strahlung mit einer Energie von 40,86 eV. Bei den in dieser Arbeit gezeigten UPS-Messungen wurde ausschließlich He I-Strahlung zur Anregung verwendet. Mit XPS können vor allem tiefliegende Kernniveaus untersucht werden. Mit UPS werden hauptsächlich Valenzbänder spektroskopiert. Außerdem besteht mit UPS die Möglichkeit, aus der Position der Sekundärelektronenkante ( $E_{SEK}$ ) mit Gleichung 3.2 die Austrittsarbeit



der Probe ( $\phi^P$ ) zu bestimmen. Bei bekannter Bandlücke ( $E_G$ ) und Bindungsenergie der Valenzbandkante relativ zum Fermi-niveau ( $E_{VBK}$ ) kann aus der Austrittsarbeit zusätzlich die Elektronenaffinität ( $\chi$ ) bestimmt werden (Gleichung 3.3).

$$\phi^P = h\nu - E_{SEK} \quad (3.2)$$

$$\chi = \phi^P - [E_G - E_{VBM}] \quad (3.3)$$

Ein weiterer Unterschied zwischen XPS und UPS besteht in der Oberflächenempfindlichkeit der beiden Methoden. Diese wird bestimmt durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  der Elektronen im Material.  $\lambda_e$  wiederum hängt von der kinetischen Energie der Elektronen ab und variiert nur wenig zwischen verschiedenen Materialien [125]. Für kinetische Energien zwischen 50 eV und 70 eV wird  $\lambda_e$  minimal (ca. 5 Å). Eine mittlere freie Weglänge von 20 Å bis 30 Å wird für größere kinetische Energien um 1500 eV und für kleinere kinetische Energien um 10 eV erreicht [125].

---

### 3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

---

Die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) gehört zu den Rastersondenmethoden. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird im Gegensatz zur Lichtmikroskopie nicht die Streuung einer elektromagnetischen Welle genutzt, um die Topographie der Oberfläche einer Probe darzustellen, sondern die Oberfläche wird direkt durch Abtasten mit einer Spitze erfasst. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen den Atomen der Spitze und denen der Probenoberfläche genutzt.

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM), bei der der Tunnelstrom zwischen der leitenden Spitze und einer leitenden Probe als Sonde verwendet wird. Bei der AFM dagegen werden die attraktiven und repulsiven Kräfte zwischen Atomen der Spitze und der Probe genutzt. Dies hat den Vorteil, dass auch nichtleitende Proben ohne zusätzliche Präparation untersucht werden können.

Der Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (Abbildung 3.1) besteht in erster Linie aus einer Spitze aus dotiertem Silizium oder Siliziumnitrid an einem Federarm (Cantilever) und einem Probenstisch auf einer piezoelektrischen Einheit. Mit der piezoelektrischen Einheit wird der Probenstisch relativ zur Spitze bewegt und so die Oberfläche in feinen Linien abgerastert. Der Cantilever wird dabei entsprechend der Topographie durch die attraktiven und repulsiven Kräfte ausgelenkt. Die Auslenkung wird durch einen auf der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahl verstärkt und mit einem ortsempfindlichen Detektor aufgenommen.

Die Messung kann dabei nach zwei verschiedenen Abbildungsmodi erfolgen. Befindet sich die Spitze in großem Abstand zur Probe wirken die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte [127] [128] auf die Spitze. Nutzt man diese Kräfte zur Messung, so nennt man dies den Non-contact-Mode. Beim Contact-Mode dagegen wird bei geringerem Abstand gearbeitet, so dass sich die Elektronenhüllen der Atome der Spitze und der Probenatome überlappen. Aufgrund des Pauli-Verbots wirken abstoßende, repulsive Kräfte [127]. In dieser Arbeit wurden die Proben ausschließlich im Contact-Mode untersucht.

---

### 3.3 Elektronenmikroskopie

---

Bei der Elektronenmikroskopie wird ein Strahl aus beschleunigten Elektronen als Sonde verwendet. Gemäß der Formel von De Broglie (Formel 3.4) haben Teilchen wie z.B. Elektronen Welleneigenschaften. Ihre Wellenlänge  $\lambda$  hängt dabei von ihrem Impuls  $p$ , bzw. ihrer Energie ab [129, 128].

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.4)$$

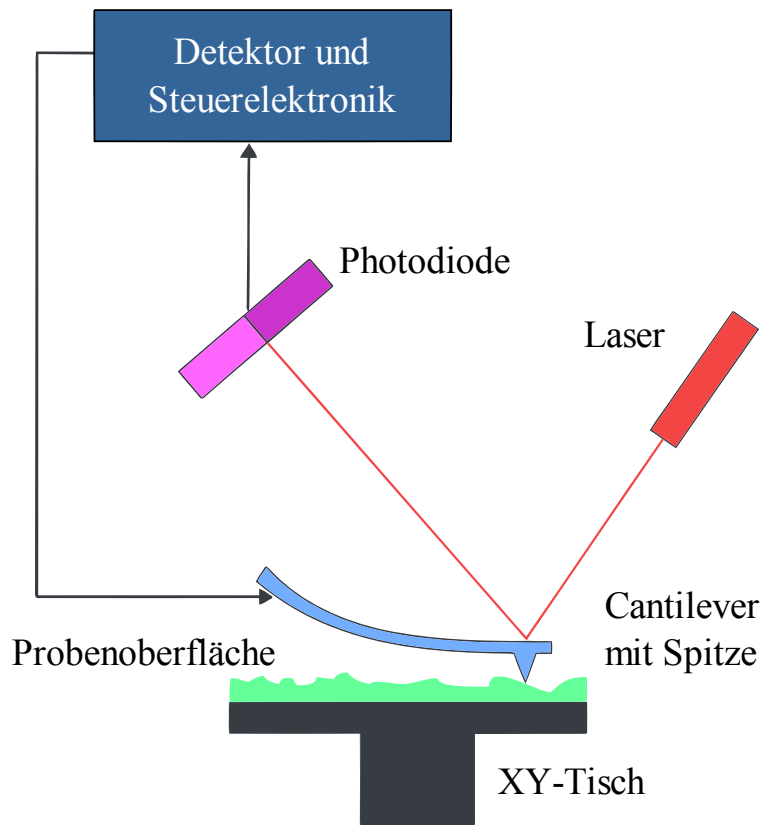


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops [126].

Mit  $h$  wird hier die Boltzmannkonstante bezeichnet. Die Elektronen werden im Mikroskop aus einer Elektronenquelle, meist eine Feldemissionskathode, emittiert, mit einer Hochspannung beschleunigt, mittels einem elektromagnetischen Linsensystem gebündelt und auf die Probe fokussiert. Über die eingestellte Hochspannung kann die Energie und damit die Wellenlänge der Elektronen variiert werden.

Die Elektronenmikroskopie kann in die Rasterelektronenmikroskopie (REM, siehe Abschnitt 3.3.1), und in die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, siehe Abschnitt 3.3.2) unterteilt werden.

---

### 3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

---

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird der fokussierte Elektronenstrahl zeilenförmig über die Probe gerastert. Die Energie ( $E_0$ ) der Primärelektronen kann dafür zwischen 1 keV und 50 keV [130] liegen. Beim Eindringen der Primärelektronen in die Probe treten elastische und inelastische Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und dem Probenmaterial auf [131, 132].

Durch elastische Streuung der Primärelektronen an Probenatomkernen entstehen rückgestreute Elektronen (engl.: back scattered Electrons, BSE), die wieder aus der Probe austreten. Die BSE stammen aus einer Tiefe von bis zu einigen hundert nm [133]. Der Anteil an BSE steigt mit der Ordnungszahl des untersuchten Materials an. Werden BSE zur Abbildung verwendet, erhält man daher einen atommassenabhängigen Materialkontrast [133]. Der BSE-Kontrast kommt deshalb bei der Abbildung von sehr glatten oder glatt polierten Proben, die aus verschiedenen chemischen Phasen bestehen, zum Einsatz, wie zum Beispiel Querschnitten von Mehrschichtsystemen.

Arbeitet man mit rückgestreuten Elektronen in geringem Arbeitsabstand ( $WD \leq 15$  mm), bei einer hohen Vergrößerung (10000x) und bei vernachlässigbarer Strahlverkipfung, kann man bei kristallinen Proben den sogenannten Channeling Kontrast nutzen. Dieser Kontrast beruht darauf, dass die In-

tensität der rückgestreuten Elektronen vom Winkel zwischen einfallendem Elektronenstrahl und den Netzebenen abhängig ist [133]. Damit der Channeling Kontrast bei polykristallinen Proben nicht von dem Element- und Topographiekontrast überdeckt wird, muss die untersuchte Probe homogen (aus einem Material bestehend) und die Oberfläche sehr glatt sein.

Mit diesem "Electron Channeling Contrast Imaging" (ECCI) können Orientierungsunterschiede einzelner Körner sowie Zwillingskorngrenzen dargestellt werden. Weiter ist auch die Untersuchung von Gitterdefekten wie Versetzungen möglich, da die lokale Verkipfung der Gitterebenen die Rückstreuung um den Versetzungskern beeinflusst.

Werden Elektronen des Leitungsbandes bzw. Valenzelektronen durch die hochenergetischen Primärelektronen angeregt, entstehen sogenannte Sekundärelektronen (SE). Die Energie der SE beträgt höchstens 50 eV. Daher können nur in geringer Tiefe erzeugte Sekundärelektronen (SE) aus der Oberfläche austreten [131].

Auch bei der Abbildung mit Sekundärelektronen ergibt sich ein Materialkontrast. Dieser wird aber meist von den folgenden Topographiekontrasten überdeckt: Flächen, die zum Detektor geneigt sind, erscheinen heller als Flächen, die vom Detektor abgewandt sind (Flächenneigungskontrast) außerdem erscheinen Kanten und Ecken heller (Kantenkontrast), da an diesen mehr Sekundärelektronen die Probe verlassen können (siehe Abbildung 3.2) [133, 134]. Sekundärelektronen werden daher zur Abbildung der Topographie von Probenoberflächen verwendet.

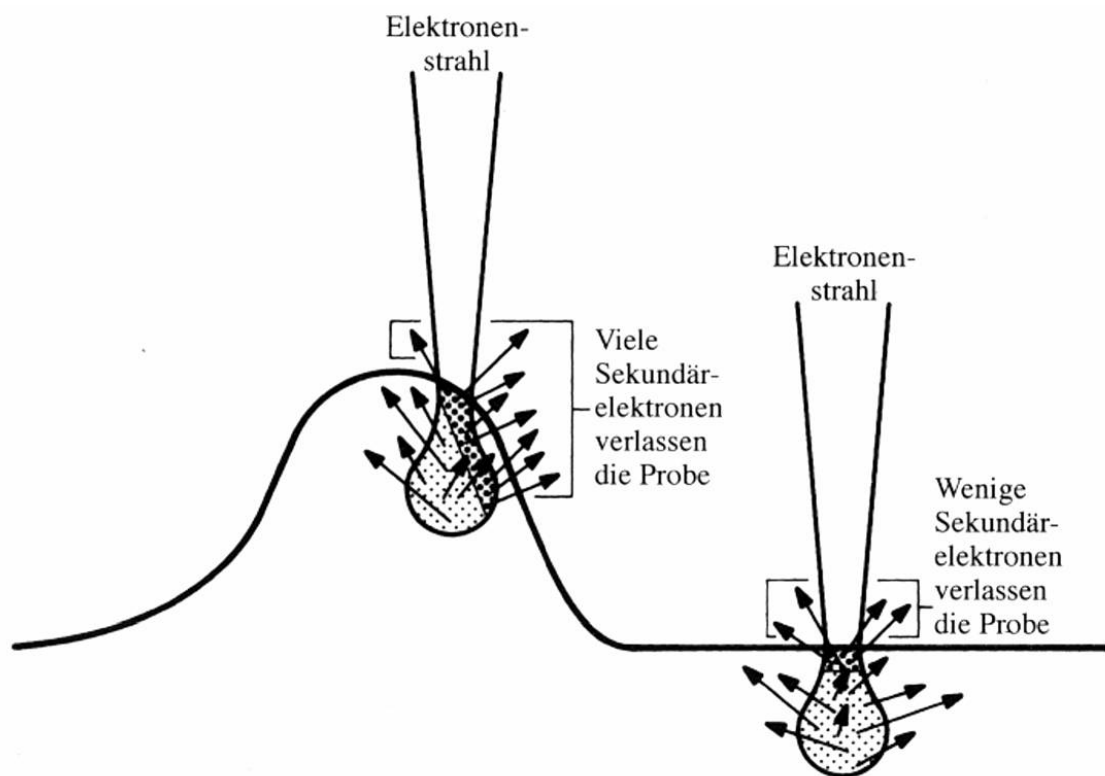


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung zur Erklärung des Topographiekontrasts bei der Verwendung von Sekundärelektronen im Rasterelektronenmikroskop [134], S.93. An Kanten können mehr Sekundärelektronen die Probe verlassen und erscheinen daher heller.

Außer BSE und SE entsteht beim Beschuss einer Probe mit hochenergetischen Elektronen auch Röntgenstrahlung. Neben der kontinuierlichen Bremsstrahlung ( $E=0$  bis  $E=E_0$ ) wird charakteristische, elementspezifische Röntgenstrahlung erzeugt. Diese charakteristische Röntgenstrahlung wird bei der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) genutzt, um die Elementzusammensetzung der Probe oder von Probenteilen qualitativ zu bestimmen. Für eine eindeutige Bestimmung der Elemente einer Probe

---

müssen alle Linien einer Serie und im richtigen Intensitätsverhältnis vorhanden sein. Eine quantitative Auswertung der EDX erfordert eine komplizierte Auswertung mit Untergrundkorrektur und Peakentfaltung nach der sogenannten ZAF-Korrektur (Z = Ordnungszahl, A = Absorption, F = Fluoreszenz) [135]. Als Grundlage dienen selbst aufgenommene Standardspektren oder Spektren aus der Elementbibliothek. Da die EDX im Rahmen dieser Arbeit nur zur qualitativen Untersuchungen der Proben verwendet wurde, wird auf die quantitative Auswertung hier nicht weiter eingegangen.

---

### 3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

---

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie werden wie bei der Rasterelektronenmikroskopie beschleunigte Elektronen als Sonde verwendet. Bei der TEM wird die möglichst dünne ( $\leq 100$  nm) Probe von den Elektronen durchstrahlt.

Mit TEM können Vergrößerungen bis ca. Faktor 500.000 und ein Auflösungsvermögen im atomaren Bereich erzielt werden [134, 136]. Das Auflösungsvermögen und die Qualität der Bilder hängen dabei von der Wellenlänge des Elektronenstrahls, eingestellt durch die Beschleunigungsspannung, den Fehlern der elektromagnetischen Linsen und der Probenpräparation ab.

Beim Durchstrahlen der Probe werden die Elektronen an den Objektatomen elastisch (ohne Energieverlust) oder inelastisch (mit Energieübertragung an das Objekt) gestreut. Dadurch ergeben sich verschiedene Möglichkeiten einen Bildkontrast zu erzeugen. Bei der so genannten Hellfeldabbildung werden nur der Primärstrahl und die in einem kleinen Winkel gestreuten Elektronen zur Abbildung verwendet. Dafür wird eine Objektivblende variabler Größe in der hinteren Brennebene der Objektivlinse eingeführt, welche die in größerem Winkel gestreuten Elektronen abschirmt. In der Hellfeldabbildung erscheinen stark beugende Details daher immer dunkel. Für die Dunkelfeldabbildung wird mit der Objektivblende ein Teil der stärker gestreuten Elektronen ausgewählt und zur Abbildung verwendet. Dafür kann entweder die Objektivblende verschoben, oder der Primärstrahl so gekippt werden, dass nur ein bestimmter Teil der gestreuten Elektronen die zentrierte Objektivblende passieren kann. Die Objektdetails, von denen der gebeugte Strahl stammt, erscheinen in der Dunkelfeldabbildung hell.

Der entstehende Bildkontrast kann dabei auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Beim Massendicken-Kontrast führen unterschiedliche Probendicken oder Atommassen zu einem Kontrast. Wird ein dickerer Probenbereich durchstrahlt, kommt es zu stärkerer Streuung und der Bereich erscheint in der Hellfeldabbildung dunkel. Elemente mit einer höheren Ordnungszahl führen zu mehr Streueignissen als leichtere Elemente.

Bei kristallinen Proben können die Elektronen an den Netzebenen gebeugt werden, d.h. es tritt kohärente Streuungen in spezielle Richtungen auf. Durch das Auswählen des Primärstrahls (Hellfeldabbildung) oder gebeugte Strahlen bestimmter Beugungsordnung mittels der Objektivblende entsteht der sogenannte Beugungskontrast.

Der Phasenkontrast entsteht durch die Interferenz zwischen dem Primärstrahl und den abgebeugten Strahlen. Der Phasenkontrast spielt vor allem in der hochauflösenden Elektronenmikroskopie eine große Rolle. Bei der Zweistrahltechnik werden dabei nur der Primärstrahl (0. Ordnung) und das abgebeugte Strahlenbündel 1. Ordnung ausgewählt. Die beiden Strahlen interferieren und es entstehen Interferenzstreifen, die ein Bild der entsprechenden Netzebenenschar darstellen. Kristallbaufehler, wie z.B. Versetzungen, können so direkt sichtbar gemacht werden. Bei der Vielstrahltechnik werden mehrere Beugungsordnungen überlagert. Dadurch ist es möglich, die Netzebenenscharen in mehreren Richtungen gleichzeitig abzubilden (hochauflösende Elektronenmikroskopie).

Die Probenpräparation spielt eine entscheidende Rolle beim Erzielen einer hohen Bildqualität. Bei der klassischen Proben-Querschnittspräparation werden zunächst mit einer Diamantsäge geeignete Querschnitte aus der Probensubstanz herausgesägt. Mit Hilfe eines Ultraschall-Kernbohrers werden daraus kreisförmige Probenscheibchen mit einem Durchmesser von 3 mm zugeschnitten und anschließend auf einen planparallelen Objektträger geklebt. Die Probe auf diesem Objektträger wird in mehreren Schrit-

ten geschliffen und poliert bis die Probendicke nur noch 15-20  $\mu\text{m}$  beträgt. In der Regel wird der mittlere Bereich der Probe mit einem Muldenschleifgerät von einer oder von beiden Seiten weiter geschliffen. Nach diesem sogenannten Dimpeln beträgt die Probendicke in der Mitte ca. 2-3  $\mu\text{m}$ . Beim Ionendünnen wird mit einem auf die Probe beschleunigten Ar-Ionen-Strahl Material aus dem mittleren Bereich der Probe abgetragen, bis in der Mitte ein kleines Loch entstanden ist. Die Ränder rund um dieses Loch sind an einigen Stellen nur wenige nm dick und damit für die Durchstrahlung im Elektronenmikroskop geeignet.

In der Regel ist bei der klassischen Querschnittspräparation ein Ionendünnen von mehreren Stunden nötig. Bei einigen Materialien kann dies zu folgenden Problemen führen [137]:

- Ionenimplantation, die die Kristallstruktur der Probe verändert.
- Amorphisierung der Probenoberfläche, oder Rekristallisation amorpher Proben durch lokales Aufheizen.
- Deposition von Fremdatomen, z.B. Mo aus dem Mo-Netz der Probenhalterung
- Durchmischung/Inter-Diffusion durch lokales Aufheizen der Probe beim Ionenbeschuss
- Variation der Proben-End-Dicke bei Proben, die aus verschiedenen Materialien bestehen, z.B. Schichtsysteme wie Dünnschichtsolarzellen, oder bevorzugtes Sputtern an Korngrenzen oder Grenzflächen

Auch bei CdTe-Dünnschichtsolarzellen kann das Ionendünnen zum Amorphisieren und zu inhomogener Probendicke über die verschiedenen Schichten führen. Zum Präparieren der TEM-Querschnitte von den CdTe-Solarzellen wurde in der Arbeitsgruppe Geomaterialwissenschaften daher die sogenannten Tripod-Methode nach Klepeis et al. [138] verwendet. Diese Methode ermöglicht bei einigen Materialien das mechanische Polieren auf 50-100 nm und somit das Vermeiden des Ionendünnens, oder zumindest das Reduzieren der Dauer dieses Schrittes auf ein Minimum.

Das Tripod-System besteht aus einem runden Hauptteil mit drei Mikrometerschrauben, einer Wasserwaage und einem L-förmigem Arm mit Probenhalterung. Die drei Mikrometerschrauben ermöglichen sowohl die Probe planparallel zu polieren, als auch die Probe um einen definierten Winkel zu verkippen, um die Probe keilförmig zuzuschleifen. In Abbildung 3.3 ist ein solches Tripod-System gezeigt.

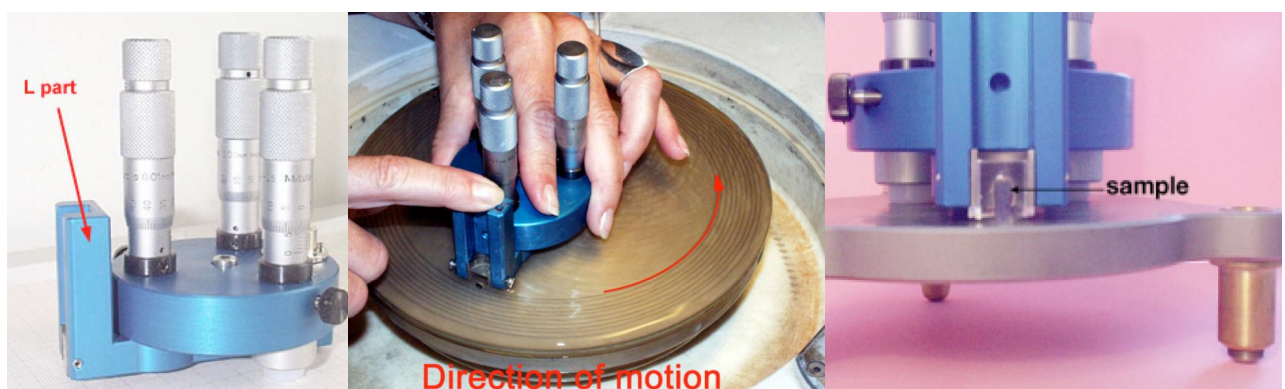


Abbildung 3.3: Fotos eines Tripod-Systems [137] nach Klepeis et al. [138].

Vor dem Polieren mit dem Tripod-System werden die Probe zurecht geschnitten und zwei Proben-teile, wie in Abbildung 3.4 schematisch für CdTe-Dünnschichtsolarzellen dargestellt, mit einem Harz zusammen geklebt. Diese zusammen geklebte Probe wird in das Tripod-System eingebaut. Darin wird die Probe zunächst von der ersten Seite aus in mehreren Schritten auf Schleiffleßen mit unterschiedlichen Diamant-Korngrößen (15  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$ , 0,1  $\mu\text{m}$ , 0,05  $\mu\text{m}$ ) dünner geschliffen.

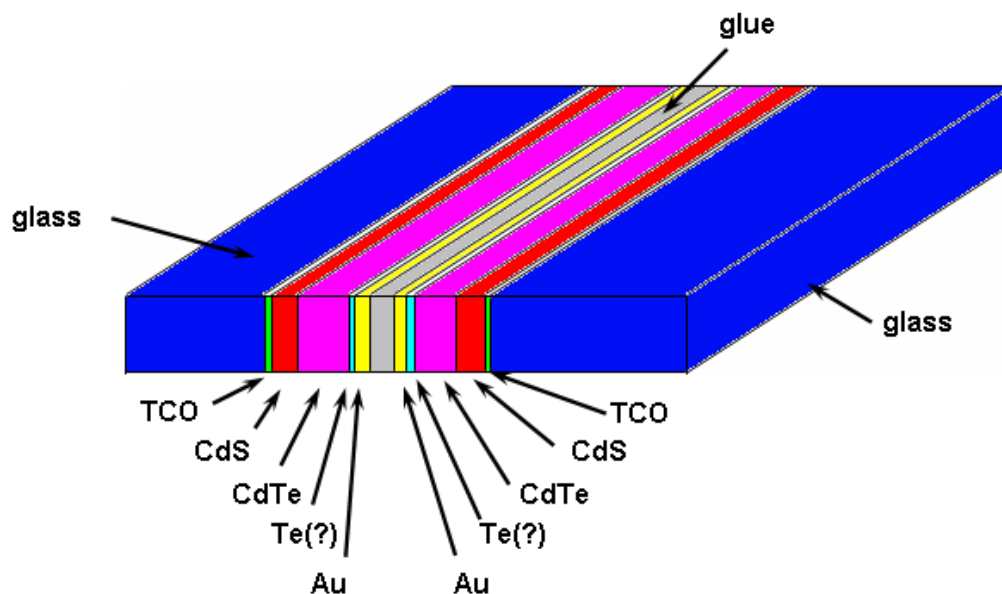


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der zusammengeklebten CdTe-Solarzellenproben als Vorbereitung zur TEM-Probenpräparation.

Anschließend wird die Probe gedreht und von der zweiten Seite aus schräg zu einem Keil poliert. Die Spitze dieses Keils ist dann so dünn, dass das anschließende Ionenätzen auf ein Minimum reduziert werden kann.

### 3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den kristallinen Bestandteilen der Probe. Die Beugung erfolgt gemäß dem Braggschen Gesetz (3.5) [139, 140].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.5)$$

Voraussetzung für Interferenz ist, dass die Längenskala der periodischen Struktur des Festkörpers in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Messsonde liegt [141]. Daher wird Röntgenstrahlung im Wellenlängenbereich von 0,001 - 10 nm verwendet. Dafür eignet sich zum Beispiel Kupfer- $K_\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 nm [141].

Bei den Röntgenbeugungsverfahren unterscheidet man zwischen Einkristall- und Pulverbeugung. Bei der Einkristallbeugung besteht die Probe aus einem einzelnen, möglichst störungsfreien Kristallit. Dieser muss im Diffraktometer beliebig im Raum orientierbar sein, sodass alle zugänglichen Reflexpositionen gezielt eingestellt und detektiert werden können. Hierzu wird ein Vierkreisdiffraktometer benutzt. Beim Pulververfahren wird ein Probenvolumen von ca. 1 mm<sup>3</sup> mit kleinen (<8 µm), regellos orientierten Kristalliten verwendet. Im Gegensatz zu Aufnahmen an einem Einkristall befinden sich in der Pulverdiffraktometrie immer eine ausreichende Anzahl Kristallite für einen, einem bestimmten d-Wert zugehörigen, Reflex in Reflexionsstellung. Reflexe mit unterschiedlicher Indizierung aber gleichem d-Wert werden bei der Pulverbeugung in die Beugungsebene projiziert und fallen bei diesem Messverfahren (im Gegensatz zur Einkristallbeugung) zusammen. Bei der Pulverbeugung ist es nicht nötig, die Probe in allen drei Raumrichtungen drehen zu können, daher reicht zur Messung von Pulverproben ein Zweikreisdiffraktometer aus. Meistens lässt sich die Probe zusätzlich rotieren um die Orientierungsstatistik zu verbessern. Pulverproben werden typischerweise in  $\theta/2\theta$ -Geometrie gemessen, das bedeutet der Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung entspricht dem Einfallswinkel.

Nicht epitaktische, polykristalline Schichten können wie Pulverproben in  $\theta/2\theta$ -Geometrie gemessen werden. Dabei wird aber häufig das Phänomen beobachtet, dass die Kristallite nicht wie in einer Pulverprobe regellos orientiert vorliegen, sondern eine Vorzugsorientierung aufweisen [141]. Gerichtete Abscheidungsprozesse, die bevorzugte Ausbildung bestimmter (energetisch günstiger) Oberflächen, sowie Wechselwirkungen zwischen Substrat und aufwachsendem Material können diese Textur bewirken. Auch bei texturierten, polykristallinen Proben können wie bei einer Pulverprobe mehrere Ebenen einer Ebenenschar gleichzeitig in Reflexionsstellung stehen. Die Intensitätsverhältnisse der Reflexe sind allerdings nicht identisch mit denen einer Pulverprobe. Die Intensität bestimmter Reflexe ist unverhältnismäßig hoch.

Durch einen Vergleich dieser Messungen mit Pulverdaten desselben Materials kann eine Abschätzung des Ausmaßes der Vorzugsorientierung vorgenommen werden. Ein Mögliches Maß für die Textur einer Schicht ist der sogenannte Texturkoeffizient ( $C_i$ ), der nach Gleichung 3.6 aus der gemessenen Intensität des betrachteten Reflexes ( $I_i$ ), der Anzahl der betrachteten Reflexe ( $N$ ), sowie der relativen Intensitäten dieser Reflexe in einer statistisch orientierten Pulverprobe ( $I_{0,i}$ ).

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{I_{0i}}}{\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{I_{0i}}} \quad (3.6)$$

Bei dieser Methode zur Bestimmung der Textur muss sichergestellt werden, dass die Probenoberfläche plan eingebaut ist. Denn bei einer starken Textur der Schicht kann schon eine kleine Verkipfung zu einer starken Abweichung in der Reflexintensität führen.

---

### 3.5 IU-Kennlinienmessung

---

Aus ihrer Strom-Spannungs-Kennlinie lassen sich wichtige elektrische Kenndaten einer Solarzelle bestimmen. Eine Solarzelle kann vereinfacht als großflächige Diode beschrieben werden. Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung  $j(V)$  ist daher durch eine Diodengleichung gegeben [32, 33]:

$$j(V) = j_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right] - j_L, \quad (3.7)$$

Wobei  $j_L$  die durch Lichteinfall generierte Photostromdichte und  $j_0$  die Sperrsättigungsstromdichte ist. Mit  $q$  ist die Elementarladung, mit  $k$  die Boltzmannkonstante und mit  $T$  die Temperatur bezeichnet. In Abbildung 3.5 sind die Hellkennlinie (Gesamtstrom unter Beleuchtung) und die Dunkelkennlinie einer Solarzelle dargestellt.

Wird angenommen, dass der Photostrom unabhängig von der Spannung ist, ergibt sich die Hellkennlinie durch Verschieben der Dunkelkennlinie zu negativen Stromdichten [32]. Es werden zwei Grenzwerte definiert: Die Stromdichte bei  $V = 0$  wird Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$  genannt, die Spannung bei  $j = 0$  heißt Leerlaufspannung  $V_{oc}$ . Diese beiden Größen sind wichtige Kennwerte für die Solarzelle. Die wichtigste Kenngröße ist jedoch der Wirkungsgrad  $\eta$ . Er ist gegeben durch das Verhältnis von abgegebener elektrischer Leistung  $P_{el}$  zu eingestrahelter Lichtleistung  $P_L$ . Die elektrische Leistung ergibt sich aus dem Produkt von Strom und Spannung. Zwischen den Extrempunkten Kurzschluss und offener Stromkreis erreicht die Leistung einen maximalen Wert  $P_{max}$  (Abbildung 3.6), die zugehörigen Stromdichte- und Spannungswerte werden mit  $j_{max}$  und  $V_{max}$  bezeichnet. Der Wirkungsgrad ist also durch folgende Gleichung [33] gegeben:

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_L} = \frac{V_{max} \cdot j_{max}}{P_L} = \frac{V_{oc} \cdot j_{sc} \cdot FF}{P_L} \quad (3.8)$$

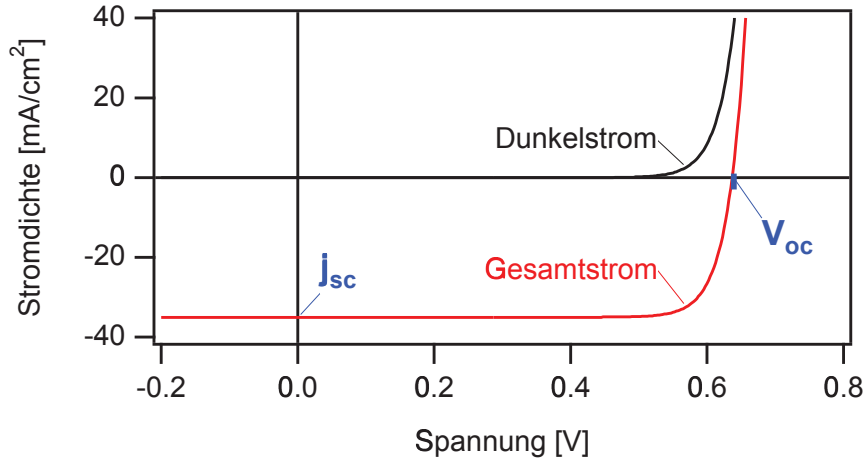


Abbildung 3.5: Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle [32].

FF ist der Füllfaktor. Dieser ist definiert als Verhältnis von  $V_{max} \cdot j_{max}$  zu  $V_{oc} \cdot j_{sc}$  [33]. Die abgegebene Leistung entspricht der Fläche die ein Rechteck innerhalb der Kennlinie einnimmt (Abbildung 3.6). Der Füllfaktor sagt aus, wie groß das Verhältnis dieser Leistung zur maximal möglichen Leistung  $V_{oc} \cdot j_{sc}$  ist.

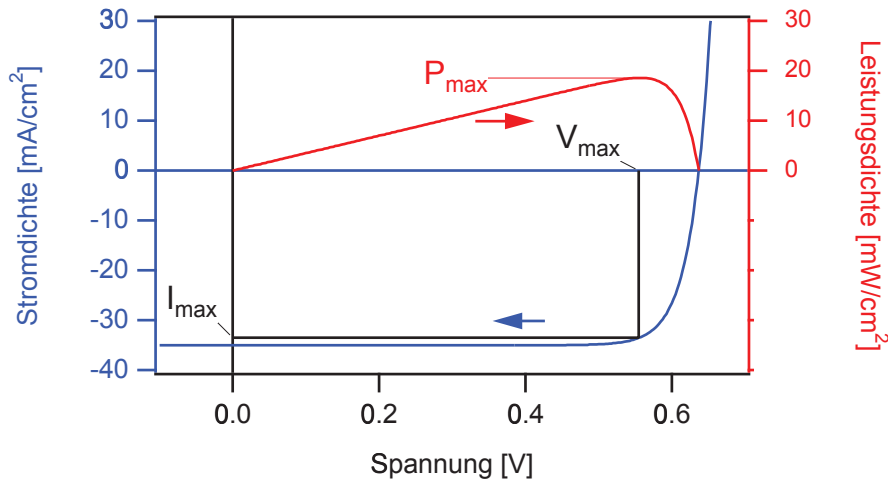


Abbildung 3.6: Hellkennlinie und Verlauf der elektrischen Leistung als Funktion der Spannung [32].

Um eine reale Solarzelle zu beschreiben müssen Abweichungen vom idealen Verhalten berücksichtigt werden. Dafür werden ein Parallel- und Serienwiderstand ( $R_p$  und  $R_s$ ) eingeführt [142]. Geringe Parallelwiderstände entstehen z.B. durch Oberflächenrekombination und führen zu Kurzschlüssen, so genannten Shunts. Der Parallelwiderstand wird deshalb auch als Shuntwiderstand  $R_{sh}$  bezeichnet. Ein hoher Wert für den Serienwiderstand lässt wiederum auf eine schlechte Kontaktierung schließen. Abbildung 3.7 zeigt das Ersatzschaltbild [142] einer Solarzelle unter Berücksichtigung dieser Verlustprozesse.

Unter Berücksichtigung von Parallel- und Serienwiderstand ergibt sich für die Stromdichte folgende Spannungsabhängigkeit [32].

$$j(V) = j_0 \cdot \left( \exp\left[\frac{(V - j \cdot R_s) \cdot q}{AkT}\right] - 1 \right) + \frac{V - j \cdot R_s}{R_p} - j_L \quad (3.9)$$

Zum Aufnehmen einer Strom-Spannungs-Kennlinie wird die Solarzelle am Frontkontakt und am Rückkontakt kontaktiert. Eine Spannung wird angelegt und von -1 V bis 1.2 V in kleinen Schritten va-



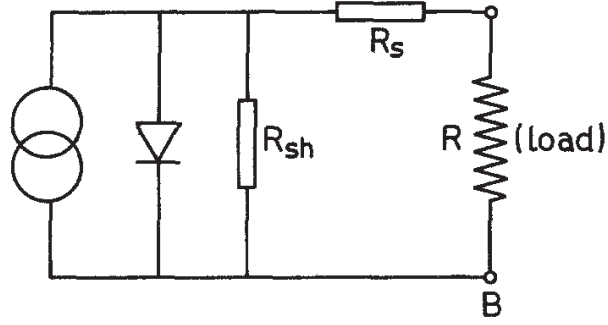


Abbildung 3.7: Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Parallel- und Serienwiderstand [142].

riert. Für jede angelegte Spannung wird das Stromsignal gemessen. Um Hellkennlinien aufzunehmen, wird die Solarzelle während der Messung mit dem AM 1.5-Spektrum eines Sonnensimulators bestrahlt. Unter Berücksichtigung der Zellenfläche wird die Stromdichte gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Aus der enthaltenen Diodenkennlinie können, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung und Füllfaktor bestimmt werden. Eine Abschätzung für den Serien- und Shuntwiderstand lässt sich jeweils aus dem Kehrwert der Steigung der Kennlinie bei  $J = 0$  bzw.  $U = 0$  gewinnen:

$$R_s \approx \frac{dU}{dJ}_{J=0} \quad (3.10)$$

$$R_{sh} \approx \frac{dU}{dJ}_{U=0} \quad (3.11)$$

Unter Zuhilfenahme von Gleichung 3.8 ergibt sich aus den anderen Kenngrößen der Wirkungsgrad.

---

### 3.6 Externe Quanteneffizienz (EQE)

---

Die externe Quanteneffizienz beschreibt die Anzahl der über einen äußeren Stromkreis abgeführten Ladungen gegenüber der Anzahl eingestrahelter Photonen in Abhängigkeit der Wellenlänge der Strahlung:

$$EQE(\lambda) = s(\lambda) \cdot \frac{hc}{e_0 \lambda} = \frac{\text{Anzahl abgeführter Ladungen}(\lambda)}{\text{Anzahl eingestrahelter Photonen}(\lambda)} \quad (3.12)$$

Zur externen Quantenausbeute tragen zwei Faktoren bei. Zum Einen die optischen und zum Anderen die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle. Die optischen Eigenschaften bestimmen, welcher Anteil des eingestrahnten Lichts zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren führt. Dieser Teil wird sowohl von der Bandlücke und Dicke des Absorbermaterials, als auch von Reflexions- und Absorptionsverlusten an Schichten beeinflusst, die das Licht vor Erreichen des Absorbers passieren muss. Bei CdTe-Dünnschicht-Solarzellen in Superstratkonfiguration sind dies beispielsweise das Glassubstrat, der TCO-Frontkontakt und die CdS-Schicht. Die elektrischen Eigenschaften bestimmen, welcher Anteil der so erzeugten Ladungsträger zum Kurzschlussstrom beiträgt. Und nicht vor Erreichen der Kontakte rekombiniert. Für den Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  gilt dann:

$$J_{sc} = \int EQE(\lambda) \cdot \frac{e_0 \lambda}{hc} \cdot E(\lambda) d\lambda \quad (3.13)$$

Die spektrale Empfindlichkeit der Solarzelle ist unbekannt und die Intensität des Lichts wird mit der Wellenlänge schwanken. Es wird daher immer auch die EQE einer Referenzzelle mit bekannter spektraler Empfindlichkeit aufgenommen. Die spektralen Empfindlichkeiten der Solarzelle und der Referenz können folgendermaßen beschrieben werden.

$$S_{Probe}(\lambda) = \frac{J_{Probe}(\lambda)}{P_{Probe}(\lambda)} \quad (3.14)$$

$$S_{Referenz}(\lambda) = \frac{J_{Referenz}(\lambda)}{P_{Referenz}(\lambda)} \quad (3.15)$$

Werden Probe und Referenzzelle mit den gleichen Lichtleistungen ( $P_{Referenz}(\lambda) = P_{Probe}(\lambda)$ ) bestrahlt, ergibt sich für die spektrale Empfindlichkeit und die externe Quanteneffizienz der Probe:

$$S_{Probe}(\lambda) = S_{Referenz}(\lambda) \cdot \frac{J_{Probe}(\lambda)}{J_{Referenz}(\lambda)} \quad (3.16)$$

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{e_0 \lambda} \cdot S_{Referenz}(\lambda) \cdot \frac{J_{Probe}(\lambda)}{J_{Referenz}(\lambda)} \quad (3.17)$$

Der in dieser Arbeit zur Bestimmung der Quantenausbeute verwendete Messplatz ist mit einem Gittermonochromator ausgestattet, welcher die aus einer Halogenlampe stammende Strahlung monochromatisiert. Im weiteren Strahlengang befindet sich ein Filtrerrad mit verschiedenen Filtern, mithilfe derer sich für verschiedene spektrale Bereiche die Reflexe höherer Ordnung abtrennen lassen. Ein Chopper im Strahlengang teilt das Lichtsignal in Pulse. Linsensysteme, Spiegel und Blenden bündeln und lenken das Licht durch einen Strahlteiler. Der eine Teil des Lichtstrahls wird auf eine Referenzdiode fokussiert, der andere Teil auf die Probe. Die genaue Aufteilung der Lichtintensität im Strahlteiler wird zuvor mit zwei Referenzzellen ermittelt. Front- und Rückkontakt der Solarzelle können im Probenhalter mit zwei Metallspitzen kontaktiert werden. Die Wellenlänge des einfallenden Lichts wird mit dem Gittermonochromator schrittweise von 380 nm auf 850 nm variiert und der erzeugte Strom in der Solarzelle gemessen. Durch das gepulste Licht entstehen in Referenz und Probe ebenfalls gepulste Stromsignale. Mithilfe eines Lock-In-Verstärker ist es daher möglich nur diese Signale und nicht das Rauschen zu verstärken. Mit Gleichung 3.17 kann aus den gemessenen Strömen die externe Quanteneffizienz berechnet und gegen die Wellenlänge aufgetragen werden. Die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle unter AM 1,5-Beleuchtung kann mit Gleichung 3.13 abgeschätzt werden.

Bei einer realen Solarzelle führen verschiedene Verlustmechanismen zu einer Verringerung des gemessenen Kurzschlussstromes vom theoretischen Kurzschlussstrom. Abbildung 3.8 zeigt die wellenlängenabhängigen Beiträge verschiedener Verlustmechanismen zur externen Quanteneffizienz am Beispiel einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle.

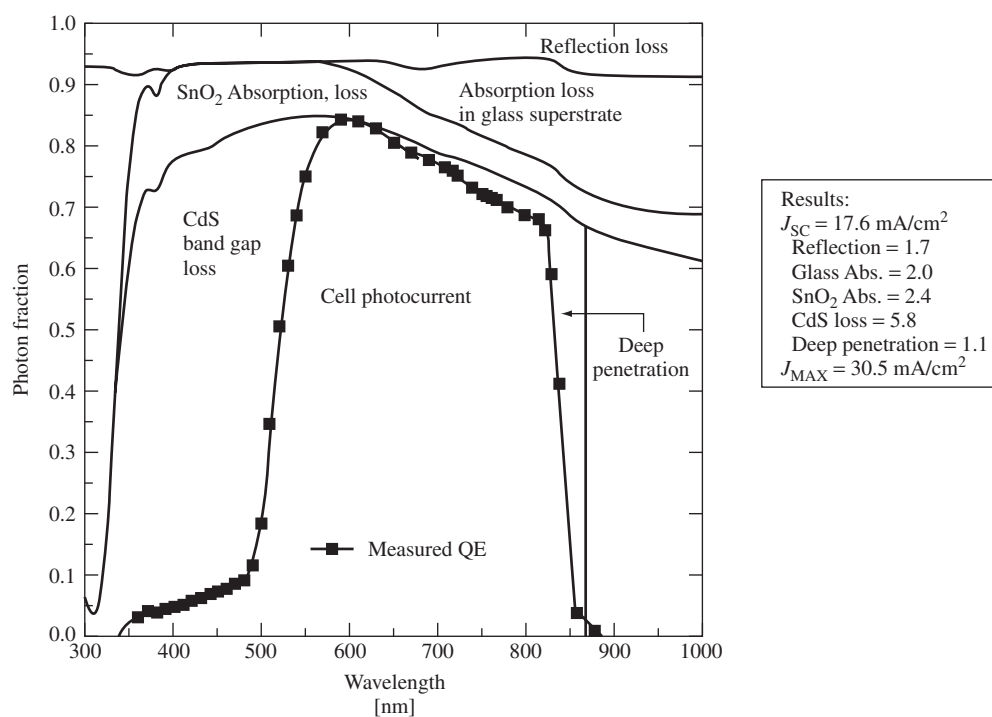


Abbildung 3.8: EQE einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle und die verschiedenen Verlustmechanismen. [143]

---

## 4 Experimentelle Durchführung

---

### 4.1 Integriertes System DAISY-Sol

---

Das Darmstädter Integrierte SYstem für SOLarzellenforschung (DAISY-Sol) ist ein integriertes Vakuumsystem bestehend aus mehreren Depositionskammern, einer Schleusen-, Transfer- und Verteilerkammer sowie einer Photoelektronen-Spektroskopie-Analyseeinheit.

Im gesamten System herrschen Ultrahochvakuumbedingungen. Zum Erreichen dieser Drücke im Bereich von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar werden Turbomolekularpumpen verwendet. Die einzelnen Kammern sind durch die Verteilerkammer miteinander verbunden. Mit Hilfe eines Transferarms in dieser Verteilerkammer können Proben von einer Kammer zur nächsten gebracht werden, ohne das Vakuum zu verlassen. Alle Kammern sind durch Ventile voneinander getrennt. In Abbildung 4.1 ist der Aufbau des Integrierten Systems schematisch dargestellt.

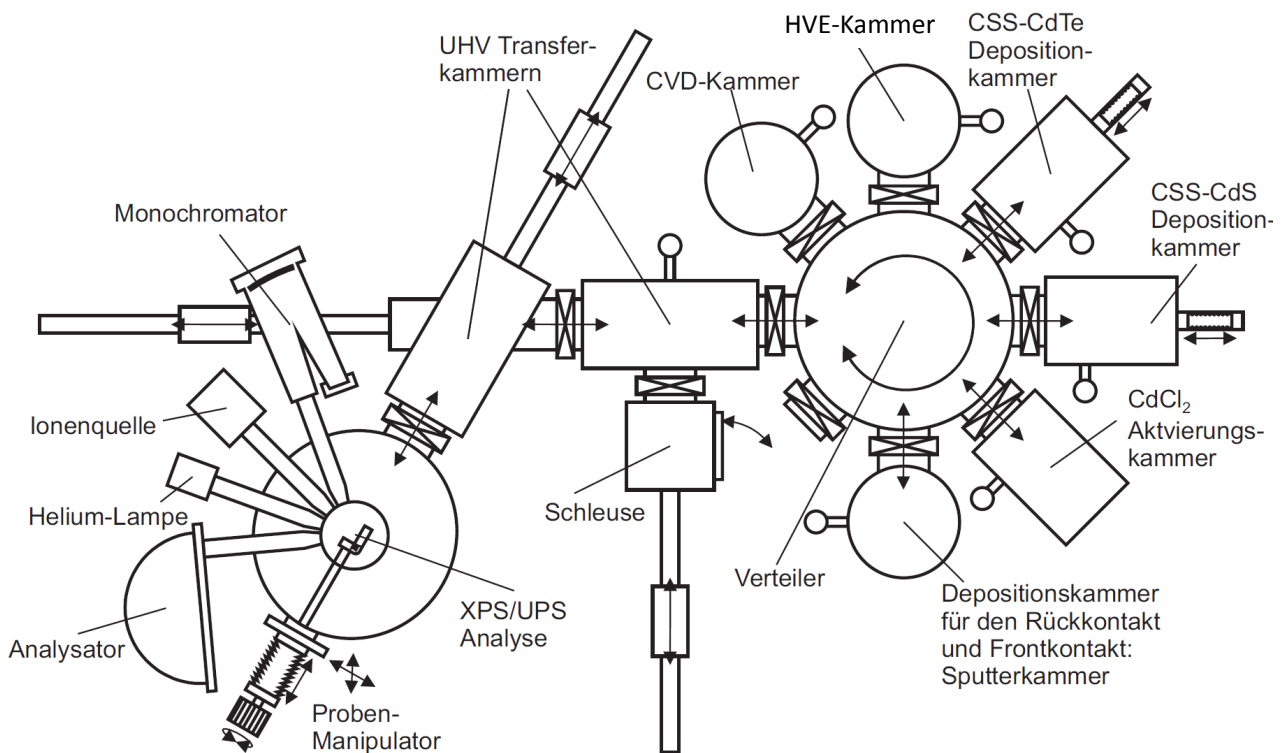


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Darmstädter Integrierten Systems für SOLarzellenforschung (DAISY-SOL)

Zu den Depositionskammern am DAISY-Sol gehören unter anderem Vakuumkammern für Close Space Sublimation (CSS) von CdTe und CdS, eine Kammer für das Hoch-Vakuum-Verdampfen (engl.: high vacuum evaporation, HVE) von CdS und CdTe, eine CSS-Kammer mit einer CdCl<sub>2</sub>-Quelle für den Aktivierungsprozess und eine Kammer zum Sputtern von Rückkontakten und Pufferschichten für den Frontkontakt. Der Aktivierungsschritt sowie die Präparation des Rückkontakts erfolgte in der vorliegenden Arbeit allerdings außerhalb des Vakuums.

---

### 4.2 Substratreinigung

---

Als Substrate für die Dünnschichtsolarzellen wurden verschiedene kommerzielle Glasplatten mit TCO-Beschichtung verwendet. Sowohl FTO als auch AZO wurde als Frontkontaktmaterial getestet. Als FTO-

---

Substrate wurden TEC15 der Firma Pilkington sowie IS9 der Firma Asahi genutzt. Beide Substrate bestehen aus einer ca. 3,2 mm dicken Glasplatte mit einer FTO-Beschichtung. Laut Herstellerangaben sind die FTO-Substrate zusätzlich mit einer undotierten  $\text{SnO}_2$ -Schicht auf dem FTO beschichtet. Für Tests mit selbst hergestellten Pufferschichten wurden TEC15-Substrate ohne zusätzliche  $\text{SnO}_2$ -Schicht vom Hersteller verwendet. Wurden diese TEC15-Substrate ohne Pufferschicht vom Hersteller genutzt, wird dies im Folgenden explizit erwähnt. Der AZO-Frontkontakt wurde von der Firma Schott auf 3,2 mm dickes Borosilikatglas gesputtert. Die Einstellungen (Temperatur, Dotierung, Schichtdicke) wurden dabei so gewählt, dass die AZO-Substrate eine vergleichbare Leitfähigkeit und eine mindestens so gute Transparenz wie die FTO-Substrate TEC15 von Pilkington aufweisen. Die Glasplatten wurden in 20 mm x 20 mm große Proben unterteilt. Dafür wurden die Glasplatten angeritzt und anschließend gebrochen.

Um die Probenoberfläche vom entstandenen Glasstaub und anderen Verunreinigungen zu befreien, wurden die Proben nach dem Brechen vier Reinigungsschritten unterzogen:

- 30 Minuten Reinigung im Ultraschallbad in einer Seifenlösung
- 20 Minuten Reinigung im Ultraschallbad in Isopropanol
- 20 Minuten Reinigung im Ultraschallbad in deionisiertem Wasser
- Trocknenblasen mit Stickstoff

Zwischen allen Reinigungsschritten wurden die Proben mit deionisiertem Wasser abgespült. Im Fall der AZO-Substrate wurde der Reinigungsschritt in der Seifenlösung ausgelassen, da die AZO-Schicht von der Lösung angegriffen wird [144]. Ein weiterer Schritt zur Reinigung der Substrate erfolgte im Daisy-Sol. Hier wurden die Substrate vor dem Aufbringen der Schichten zunächst 20 min bei 520 °C geheizt um sie von Adsorbaten zu befreien.

---

### 4.3 Close Space Sublimation (CSS)

---

Vor der Schichtpräparation mit CSS wurden die Substrate in rahmenförmige Probenhalter aus Molybdän eingebaut. Mit diesem Probenrahmen wurden die Proben in das Vakuumsystem eingeschleust und in die CSS-Vakuumkammer transferiert.

Die beiden CSS-Einheiten für die CdS- und CdTe-Abscheidung sind nahezu identisch aufgebaut. Eine solche CSS-Einheit ist in Abbildung 4.2 dargestellt und besteht aus einem Graphittiegel und einer Probenhalterung mit Shuttern ebenfalls aus Graphit. Sowohl der Tiegel als auch die Probenhalterung mit der Probe werden mit Halogenlampen geheizt. Die Temperatur des Tiegels wird dabei mit zwei Thermoelementen des K-Typs (NiCr-Ni) kontrolliert. Auch die Temperatur der Probenhalterung wird an den Shuttern mit Thermoelementen gemessen. Die Probentemperatur selbst wird auf der Glasseite der Probe durch ein ZnSe-Fenster mit einem Pyrometer bestimmt. Auf den Tiegeln befinden sich zur Homogenisierung der Abscheidung Lochplatten (5 x 5 Löcher mit 2 mm Ø) aus Graphit. Um ein Zusetzen der Lochblende mit dem zu verdampfenden Material zu verhindern, kann der Tiegel zusätzlich mit einem Heizdraht aus Tantal direkt unter der Lochblende geheizt werden. Über rechnergesteuerte Eurothermregler können die Heizleistungen der Halogenlampen so geregelt werden, dass vorher definierte Temperaturprofile für den Tiegel und die Probe eingehalten werden.

Vor jeder Schichtabscheidung werden das Substrat und Tiegel in einer Aufheizphase auf die Temperaturen gebracht, die sie bei Beginn der Abscheidung haben sollen. Die Aufheizphase dauert in der Regel 20 min. Während des Aufheizens steht der Tiegel unter dem ersten Shutter, danach wird die Tiegeleinheit automatisch mit einem Schrittmotor binnen 10 s unter die Probe gefahren. Nach Ende der Abscheidezeit wird der Tiegel von dort automatisch mit der selben Geschwindigkeit zum Abkühlen unter den zweiten Shutter gefahren. Diese Anordnung soll einen Fließbandprozess, wie er in der Industrie genutzt wird, simulieren.

### 4.3.1 CdS-Schichtabscheidung

Bei der CSS-CdS-Abscheidung wurden unterschiedliche Temperaturprofile verwendet, um den Einfluss der Substrattemperatur, der Depositionsrate und der Schichtdicke auf das CdS-Wachstum und die Solarzellen-Effizienz zu untersuchen. Dabei wurde sowohl die Substrattemperatur ( $T_{sub}$ ), die Tiegeltemperatur ( $T_{Tiegel}$ ) als auch die Depositionszeit ( $t$ ) variiert. Ausgehend von den in der Arbeitsgruppe standardmäßig verwendeten Parametern für die CdS-Abscheidung ( $T_{sub} = 520\text{ °C}$ ,  $T_{Tiegel} = 660\text{ °C}$ ,  $t = 2\text{ min}10\text{ s}$ ) wurden sowohl die Tiegeltemperatur als auch die Substrattemperatur jeweils um  $50\text{ °C}$  erhöht und verringert. Es wurden also drei verschiedene Substrattemperaturen ( $470\text{ °C}$ ,  $520\text{ °C}$  und  $570\text{ °C}$ ) und drei verschiedene Tiegeltemperaturen ( $610\text{ °C}$ ,  $660\text{ °C}$  und  $710\text{ °C}$ ) vorgegeben. Die Depositionszeit wurde dabei so angepasst, dass sich eine CdS-Schichtdicke zwischen  $160\text{ nm}$  und  $200\text{ nm}$  ergab. Eine Liste mit allen resultierenden Kombinationen mit Depositionszeiten und Depositionsraten ist Kapitel 5.1, Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Gibt man eine konstante Substrattemperatur während der Abscheidung vor, kann es dazu kommen, dass es auf Grund der zusätzlichen Heizung durch den Tiegel während der Deposition dennoch zu einem Anstieg der Substrattemperatur kommt. Dieses Problem ist bei niedrigen Substrattemperaturen besonders ausgeprägt. Zudem ist die genaue maximale Substrattemperatur während der Deposition von der Temperatur der Kammer vor dem Start des Programms abhängig. Um die CdS-Abscheidung bei niedrigen Temperaturen reproduzierbarer zu machen, wurde zusätzlich ein Programm (CdS-Schicht D) eingeführt, bei dem eine ansteigende Substrattemperatur von  $380\text{ °C}$  auf  $420\text{ °C}$  vorgegeben ist. Für die Herstellung von Solarzellen wurden in dieser Arbeit vor allem die in Tabelle 4.1 angegebenen Parametersätze für die CdS-Abscheidung verwendet.

Tabelle 4.1: CSS-Abscheidungsparameter der verschiedenen CdS-Schichten, die für die Solarzellenherstellung verwendet wurden. Bei den Parametersätzen A2, B2 und C1 wurde eine konstante Substrattemperatur während der Deposition vorgegeben (siehe Kapitel 5.1, Tabelle 5.1), bei Parametersatz D eine ansteigende Substrattemperatur.

Parametersatz	Substrattemperatur / °C	Tiegeltemperatur / °C	Zeit
A2	520	610	16 min10 s
B2	520	660	2 min10 s
C1	470	710	20 s
D	380 - 420	630	2 min10 s

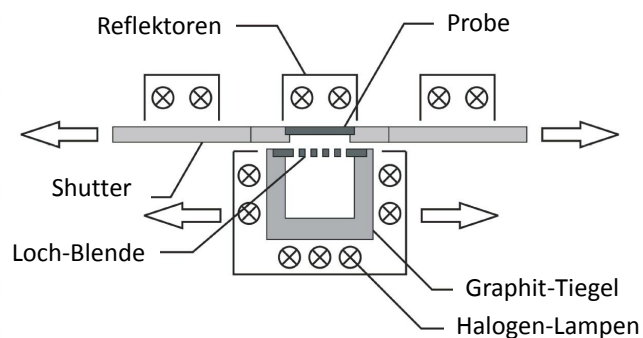
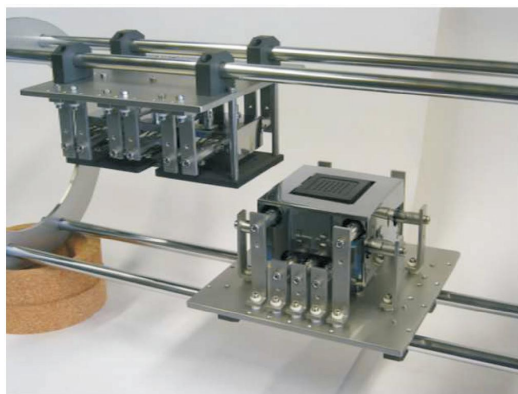


Abbildung 4.2: Foto (links) und schematische Darstellung (rechts) einer CSS-Einheit wie sie für die Abscheidung der CdS- und CdTe-Schichten verwendet wurde.

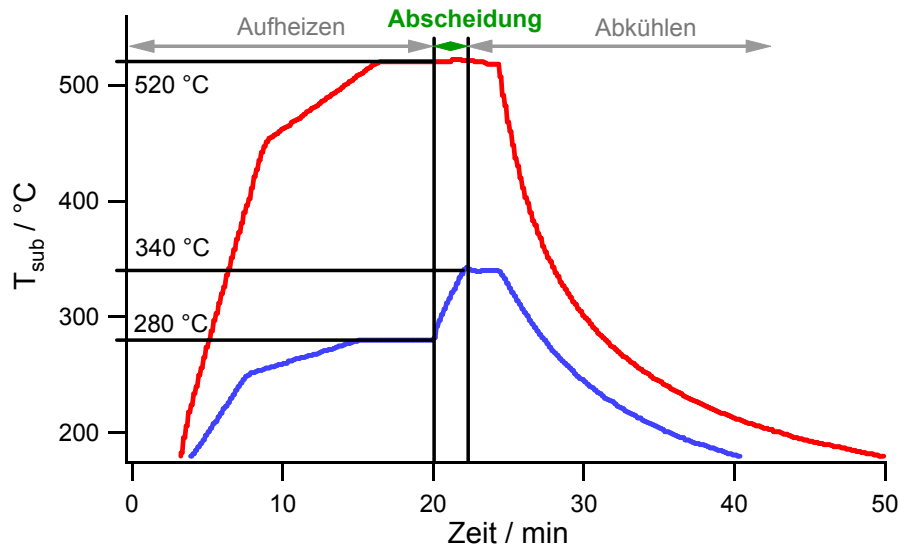


Abbildung 4.3: Verlauf der Substrattemperatur während der Aufheizphase, Schichtabscheidung und Abkühlphase einer HT-CdTe-Abscheidung (rot) und einer TT-CdTe-Abscheidung (blau).

Während der Aufheizphase und der CdS-Deposition wurde der Tiegel ausschließlich durch die Halogenlampen geheizt. Erst nach der Abscheidung wurde die Lochblende zusätzlich mit dem Heizdraht aus Tantal geheizt, um ein Zusetzen der Löcher mit CdS während der Abkühlphase zu verhindern. Dafür wurde der Draht mit einem Strom von 3 A durchflossen. Bei einer Tiegeltemperatur von unter 450 °C wurde der Heizdraht ausgeschaltet.

#### 4.3.2 CdTe-Schichtabscheidung

Zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur auf das CdTe-Schichtwachstum wurden CdTe-Schichten mit zwei verschiedenen maximalen Substrattemperaturen hergestellt. Bei der als Hochtemperatur-CdTe-Schicht (HT-CdTe-Schicht) bezeichneten Variante hatte das Substrat während der Abscheidung eine konstante Temperatur von 520 °C. Die im Folgenden als Tieftemperatur-CdTe-Schicht (TT-CdTe-Schicht) bezeichneten Schichten, wurden bei einer Substrattemperatur von  $\leq 340$  °C hergestellt. Wie auch bei den CdS-Schichten kommt es bei niedrigen Substrattemperaturen durch die zusätzliche Heizung des Tiegels beim Start der Deposition zu einem Anstieg der Substrattemperatur. Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit wurde bei der TT-CdTe-Abscheidung daher auch eine ansteigende Substrattemperatur von 280 °C auf 340 °C vorgegeben. Sowohl die HT-CdTe-Schichten als auch die TT-CdTe-Schichten wurden in 2 min 10 s abgeschieden. Die Profile der Substrattemperaturen der verwendeten CdTe-Abscheidungen sind Abbildung 4.3 zu entnehmen.

Die Tiegeltemperatur wurde für beide Schichtarten je nach Tiegelfüllstand so angepasst, dass eine CdTe-Schichtdicke von 4 bis 5  $\mu\text{m}$  erzielt wurde. Für HT-CdTe lagen die Tiegeltemperaturen dafür in der Regel zwischen 590 und 600 °C, bei der TT-CdTe-Abscheidung zwischen 570 und 580 °C. Im Gegensatz zur CdS-Abscheidung, wurde die Lochblende des CdTe-Tiegels aufgrund der höheren Rate auch während der Aufheizphase und Schichtabscheidung zusätzlich durch den Tantal-Heizdraht geheizt, um ein Zusetzen der Löcher zu verhindern.

---

## 4.4 Aktivierung

---

Bei dem Aktivierungsschritt handelt es sich um eine Temperaturbehandlung der Solarzelle in chlorhaltiger Umgebung. Die Aktivierung ist ein sehr wichtiger Schritt in der CdTe-Solarzellenproduktion, da alle Solarzellen-Kenngrößen, vor allem die Kurzschlussstromdichte durch den Aktivierungsschritt deutlich verbessert werden [23, 24]. Es ist möglich die CdTe-Schichten schon während der CdTe-Abscheidung zu aktivieren [23]. In dieser Arbeit wurden die Proben allerdings ausschließlich nach der Schicht-Abscheidung in einem gesonderten Prozessschritt aktiviert. Auch für die Aktivierung nach der CdTe-Abscheidung gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Die Proben können mit verschiedenen chlorhaltigen Materialien wie z.B. NaCl [48], ZnCl<sub>2</sub> [49], HCl [50, 51] und FCF<sub>2</sub>Cl (Freon) [52, 53] aktiviert werden. In den meisten Fällen wird wie in dieser Arbeit CdCl<sub>2</sub> verwendet [7]. Dafür wird die Probe entweder durch Gasphasenabscheidung mit CdCl<sub>2</sub> bedeckt, oder mit einer gesättigten CdCl<sub>2</sub>-Lösung in Methanol benetzt und anschließend getempert.

Die in dieser Arbeit hergestellten Proben auf FTO-Substraten wurden zur Aktivierung alle in einem nasschemischen Prozess mit einer gesättigten CdCl<sub>2</sub>/Methanol-Lösung beträufelt. Nach dem Verdunsten des Methanols blieb eine weiße CdCl<sub>2</sub>-Schicht auf der Probenoberfläche zurück. Die mit CdCl<sub>2</sub> bedeckten Proben wurden in einem Rohrofen an Luft getempert. Zur Optimierung der Aktivierungsparameter wurde die Temperatur in der Mitte des Ofens zwischen 380 °C und 400 °C und die Aktivierungszeit zwischen 20 min und 40 min variiert.

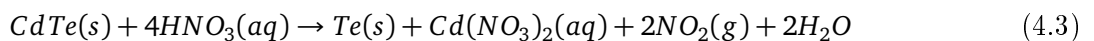
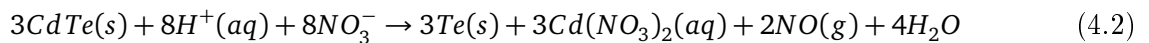
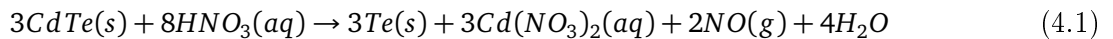
Bei den Solarzellen auf AZO-Substraten wurde vermutet, dass die Anwesenheit von Wasser während der Aktivierung einen Einfluss auf die Zelleigenschaften hat [144]. Daher wurde für diese Zellen neben der nass-chemischen Aktivierung mit CdCl<sub>2</sub>/Methanol-Lösung auch eine "trockene Aktivierung" getestet. Dafür wurde in der Aktivierungskammer im Vakuum eine CdCl<sub>2</sub>-Schicht mittels CSS auf die CdTe-Proben aufgebracht. Die Abscheidung der CdCl<sub>2</sub>-Schicht erfolgte durch ein 10 minütiges Aufheizen des Tiegels auf 350 °C, mit einem anschließenden 5 minütigem Halten der Temperatur und folgendem Abkühlen. Das Substrat liegt in der Aktivierungskammer direkt auf dem Tiegel auf und wird über den Tiegel mit geheizt. Nach dem Abkühlen wurden die Proben aus dem Vakuum genommen und in einem Rohrofen im Stickstofffluss geheizt. Sie wurden in Anlehnung an die guten Ergebnisse mit Solarzellen auf AZO-Substraten von Romeo et al. [145] bei einer Temperatur von 420 °C für 20 min aktiviert.

---

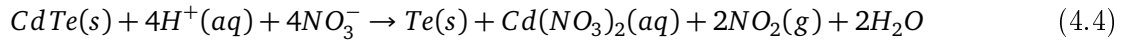
## 4.5 Rückkontakt und Strukturierung

---

In dieser Arbeit wurde, soweit nichts anderes angegeben ist, ein kupferfreier Rückkontakt bestehend aus einem primären Tellur- und einem sekundären Gold-Kontakt verwendet. Der primäre Tellur-Rückkontakt wurde durch selektives Ätzen mit einem Gemisch aus verdünnter Salpeter- und Phosphorsäure (NP-Ätze) hergestellt. Die Proben wurden dafür mit einer Kunststoff-Pinzette in das Säurengemisch getaucht und leicht bewegt, bis sich nach ca. 30 s Bläschen auf der gesamten Probenoberfläche zeigten. Bei diesem Ätzschritt wird die beim Aktivieren entstandene Oxidschicht entfernt und bevorzugt Cadmium aus der Oberfläche gelöst, so dass sich eine Te-reiche Schicht an der Probenoberfläche bildet. Durch die folgenden Reaktionen [146] oxidiert Te<sup>2-</sup> aus dem CdTe zu elementarem Te, welches den Kontakt zum metallischen sekundären Rückkontakt verbessert. Bei niedrigen pH-Wert und entsprechend hoher Protonenkonzentration kann sowohl NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) als auch HNO<sub>3</sub>(aq) als oxidierende Spezies wirken [146].







$\text{HNO}_3$  könnte das elementare Tellur zu  $\text{TeO}_2$  oxidieren. Die Löslichkeit von  $\text{TeO}_2$  in sauren Lösungen ist jedoch sehr hoch, so dass sich auf der Probenoberfläche keine Oxidschicht bildet. Die Phosphorsäure in der NP-Ätze wird daher benötigt um ein ausreichend saures Milieu zu gewährleisten um die erwünschten Reaktionen zu fördern. Nach dem Ätzschritt kristallisiert das Tellur bei Raumtemperatur, was zu einer Verringerung des Schichtwiderstands führt [146].

Da der Widerstand der AZO-Schicht stark zunimmt, wenn die Schicht der NP-Ätze ausgesetzt wird [144], wurde bei den Zellen auf AZO-Substraten das freiliegende TCO am Rand der Proben vor dem Ätzschritt mit einem doppelten Klebefilm beklebt. Von M. Motzko [144] konnte gezeigt werden, dass der Klebefilm die AZO-Schicht vor der Ätzlösung schützt.

Nach dem Ätzschritt wurde als sekundärer, metallischer Rückkontakt auf alle Proben eine ca. 100 nm dicke Gold-Schicht durch Sputtern in einem Sputtercoater für REM-Proben aufgebracht. Die Abscheidendauer dafür betrug 400 Sekunden bei einem Strom von 40 mA. Die Proben mit Gold-Rückkontakt wurden anschließend strukturiert. Hierzu wurden die Proben in neun Zellen mit einer Abmessung von jeweils 4 mm x 4 mm unterteilt, indem die Goldschicht in schmalen Linien abgekratzt wurde.

Die bisher besten CdTe-Solarzellen wurden mit kupferhaltigen Rückkontakten hergestellt [13, 39]. Allerdings kann es bei den Zellen mit kupferhaltigen Rückkontakten zu Problemen mit der Langzeitstabilität [147, 57] kommen, wenn das Cu durch die Zelle in die CdS-Schicht diffundiert. An einigen Zellen wurde auch in dieser Arbeit ein kupferhaltiger Rückkontakt getestet. Dafür wurde nach dem Ätzschritt im Sputtercoater eine ca. 3 nm dicke Kupferschicht auf die Probe gesputtert, bevor die ca. 100 nm dicke Goldschicht aufgebracht wurde. Auf die Golddeposition folgte ein Tempersschritt an Luft auf einer Heizplatte bei 150 °C für 40 min.

Bei einigen Zellen mit AZO-Frontkontakt wurde auch ein kupferhaltiger Rückkontakt ohne NP-Ätzen verwendet. Dafür wurden die Proben nach dem Aktivierungsschritt nur einige Sekunden in Methanol gereinigt und im Stickstofffluss getrocknet bevor die Kupfer- und Gold-Schicht aufgebracht wurde. Beim Sputtern der Cu-Schicht wurde eine Maske verwendet, die 9 Quadrate mit einer Größe von 4 mm x 4 mm zum Beschichten auf der Probe frei lässt. Nach dem Aufsputtern des Gold-Rückkontaktes (ca. 100 nm) wurden diese Proben für 45 min bei 180 °C auf einer Heizplatte geheizt. Hierbei diffundiert Kupfer in das CdTe, was zu einer Verringerung der Barrierenhöhen an der CdTe/Rückkontakt-Grenzfläche führen soll [7]. Da dieser Diffusionsprozess nach 45 min teilweise noch nicht abgeschlossen ist, wurden Kennlinien der Zellen aufgenommen und anschließend weitere Heizschritte in Intervallen von 5 Minuten bei 200 °C durchgeführt. Nach jedem Heizschritt wurden erneut die Kennlinien der Zellen aufgenommen und Heiz- und Messschritte wiederholt bis die höchste Effizienz erreicht wurde. In Kapitel 7.3 werden nur die besten Kennwerte dieser Zellen diskutiert.

---

## 5 Wachstum von CdS-Schichten mittels CSS- Deposition

Um hoch effiziente CdS/CdTe-Solarzellen herstellen zu können, müssen Verluste durch Ladungsträger-Rekombination an den Grenzflächen verringert werden. Besonders die Grenzfläche zwischen dem CdTe-Absorbermaterial und dem TCO-Frontkontakt weist eine hohe Defektkonzentration auf. Der direkte Kontakt von CdTe und TCO kann durch eine homogene, dichte CdS-Schicht vermieden werden. Gleichzeitig muss diese CdS-Schicht in der Solarzelle so dünn wie möglich sein, um Lichtabsorption mit  $\lambda < 500$  nm zu minimieren. Denn die in der CdS-Schicht erzeugten Elektronen-Loch-Paare tragen kaum zum Photostrom bei, da die erzeugten Löcher mit den im Überschuss vorliegenden Elektronen der hoch n-dotierten CdS-Schicht rekombinieren.

Wird die Solarzelle wie in diesem Fall in Superstrat-Konfiguration hergestellt, dient die CdS-Schicht zudem als Substrat für die CdTe-Abscheidung. Entsprechend können die Eigenschaften der CdS-Schicht das CdTe-Wachstum und damit die Morphologie, Korngröße, Textur und Homogenität der Absorberschicht beeinflussen. Die Eigenschaften des Absorbers wiederum können sich auf die Solarzelleneffizienz auswirken.

Aus diesen Gründen ist das Verständnis des CdS-Wachstums, sowie die Möglichkeit das Wachstum zu kontrollieren wichtig, um hoch effiziente Solarzellen herstellen zu können. Um diesem Verständnis näher zu kommen, wurde in den folgenden Unterkapiteln der Einfluss der Substrattemperatur und der Depositionsrate (Kapitel 5.1) sowie des TCO-Substrates (Kapitel 5.2) auf das Wachstum der CdS-Schicht und die Leistungsfähigkeit der Solarzelle untersucht.

---

### 5.1 Einfluss von Substrattemperatur und Depositionsrate

Um den Einfluss der Substrattemperatur und der Depositionsrate bei der CSS-Abscheidung auf das Wachstum der CdS-Schicht zu untersuchen, wurden verschiedene Parametersätze zur Schichtabscheidung getestet. Dabei wurden drei verschiedene Tiegeltemperaturen, 610 °C, 660 °C, und 710 °C, verwendet um entsprechend die Depositionsraten zu variieren. Mit jeder Tiegeltemperatur wurden Schichten mit ebenfalls drei verschiedenen Substrattemperaturen 470 °C, 520 °C und 570 °C hergestellt. Die Depositionszeit wurde dabei so angepasst, dass die Schichtdicke zwischen 150 nm und 200 nm lag. Mit einer Substrattemperatur von 570 °C und einer Tiegeltemperatur von 610 °C konnte keine Schicht abgeschieden werden, da sich eine zu geringe Depositionsrate ergab. In Tabelle 5.1 sind die Abscheidungsparameter der verschiedenen CdS-Proben und die resultierenden Depositionsraten zusammengefasst. Die Schichtdicken der CdS-Filme wurden mithilfe von Weißlichtinterferometrie (ZYGO - NV 6200) bestimmt.

Die im folgenden Abschnitt untersuchten CdS-Schichten wurden alle auf kommerzielle Substrate mit FTO-Beschichtung (TEC15) der Firma Pilkington aufgedampft.

---

#### 5.1.1 Morphologie und Textur der CdS-Schichten

Von allen CdS-Schichten wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) Sekundärelektronenbilder aufgenommen um die Morphologie der Oberfläche zu untersuchen. Des Weiteren wurde die Rauigkeit der Oberflächen mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht.

In Abbildung 5.1 sind die AFM-Topographie-Bilder der Schichten mit der kleinsten und der größten Depositionsrate (Parametersatz A2 und C1) und der zum Zeitpunkt der Doktorarbeit als Standard-CdS-Schicht verwendeten Schicht (Parametersatz B2) sowie die aus den AFM-Messungen bestimmten Rauigkeitswerte (Root mean square, RMS) aller in Tabelle 5.1 beschriebenen CdS-Schichten dargestellt.

Tabelle 5.1: CSS-Abscheidungsparameter der verschiedenen CdS-Proben und die resultierenden Depositionsraten zur Untersuchung des Einflusses von Substrattemperatur und Depositionsrate auf das Wachstum der CdS Schicht.

Parametersatz	Substrattemperatur / °C	Tiegeltemperatur / °C	Zeit	Depositionsrate / [nm/min]
A1	470	610	9 min50 s	16,5
A2	520	610	16 min10 s	11
B1	470	660	1 min40 s	114
B2	520	660	2 min10 s	83
B3	570	660	3 min20 s	48
C1	470	710	20 s	540
C2	520	710	25 s	360
C3	570	710	45 s	240

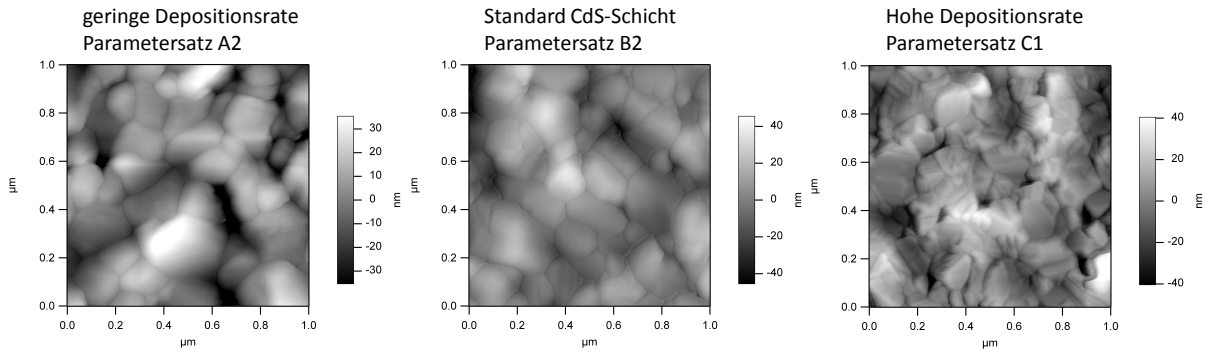
Die AFM-Messungen zeigen eine Abhängigkeit der Rauigkeit von der Substrattemperatur und der Depositionsrate. Bei hohen Substrattemperaturen und geringen Depositionsraten werden größere Rauigkeiten beobachtet als bei niedrigen Substrattemperaturen und hohen Depositionsraten. Den größten Rauigkeitswert mit  $\text{RMS} = 19.4 \text{ nm}$  weist die Schicht auf, die mit der geringsten Rate abgeschieden wurde (Parametersatz A2), den geringsten Rauigkeitswert mit  $\text{RMS} = 13.0 \text{ nm}$  die mit der höchsten Depositionsrate abgeschiedene CdS-Schicht (Parametersatz C1).

Die größten Unterschiede in den REM-Aufnahmen können ebenfalls bei den Schichten A2 und C1 beobachtet werden. Bei Schichten, die bei einer hohen Substrattemperatur langsam abgeschieden wurden (A2), bildeten sich große runde Körner aus. Die Korngrenzen sind bei diesen Proben deutlich zu erkennen. Mit dem Programm LINCSE wurde ein mittlerer Korndurchmesser von  $265 \text{ nm} \pm 37 \text{ nm}$  bestimmt. Wurde eine hohe Rate und eine geringe Substrattemperatur verwendet, zeigen die Schichten eine eckigere Kornform und weniger deutlich zu erkennende Korngrenzen. Mit  $223 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$  ergab sich im Mittel eine geringere Korngröße.

Abbildung 5.2 zeigt die Sekundärelektronen-Bilder der CdS-Schicht, die mit der geringsten Depositionsrate abgeschieden wurde (Parametersatz A2), der als Standard-CdS-Schicht verwendeten Schicht (Parametersatz B2) und der CdS-Schicht, die mit der höchsten Depositionsrate abgeschieden wurde (Parametersatz C1).

Bei vielen Schichten fällt auf, dass die einzelnen Kristallite facettierte Oberflächen aufweisen. Dies zeigt sich in den Sekundärelektronen-Bildern in Streifen auf den Körnern wie in Abbildung 5.3 links durch Kreise markiert. Anhand von AFM-Linienprofilen dieser CdS-Schichten, wie beispielsweise in Abbildung 5.3 rechts dargestellt, können diese Streifen auf Stufen mit einer Stufenhöhe von 5-10 nm zurückgeführt werden. Besonders häufig können diese Stufen auf den Kristallitoberflächen von CdS-Schichten beobachtet werden, die mit einer hohen Depositionsrate hergestellt wurden.

Weiter fällt in Abbildung 5.2 auf, dass die langsam abgeschiedenen CdS-Schichten an den Korngrenzen große, bis zu 70 nm tiefe Löcher, bzw. Vertiefungen aufweisen. Die schnell abgeschiedenen CdS-Schichten dagegen zeigen deutlich weniger Löcher und für mehrere Probenstellen wurde eine maximale Lochtiefe von 50 nm ermittelt. Die Tiefe der Löcher wurde dabei mit AFM-Linienprofilen bestimmt, wie sie für zwei Beispiele in Abbildung 5.4 dargestellt sind. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die tatsächliche Lochtiefe etwas größer ist als mit den AFM-Messungen bestimmt, da die AFM-Spitze bei sehr schmalen Löchern zu breit sein kann um die Tiefe vollständig zu vermessen. Obwohl die CdS-Schichten, die mit einer hohen Depositionsrate abgeschieden wurden, insgesamt kompakter erscheinen, ist ersichtlich, dass auch diese Schichten nicht optimal dicht sind und weiter optimiert werden müssen. Eine Möglichkeit wäre bei noch geringeren Substrattemperaturen und höheren Raten zu arbeiten, eine andere das Wachstum der CdS-Schicht durch das Substrat zu kontrollieren. Auf letzteres wird in Kapitel 5.2 näher eingegangen.



Parametersatz	Substrattemperatur [°C]	Tiegeltemperatur [°C]	Depositionsrates [nm/min]	RMS [nm]
A1	470	610	16,5	14,8
A2	520	610	11	19,4
B1	470	660	114	15,4
B2	520	660	83	14,3
B3	570	660	48	19,1
C1	470	710	540	13,0
C2	520	710	360	13,5
C3	570	710	240	13,8

Abbildung 5.1: Rasterkraftmikroskopie-Bilder der mit der geringsten Depositionsrates abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz A2), der Standard-CdS-Schicht (Parametersatz B2) und der mit der höchsten Depositionsrates abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz C1). Für alle getesteten Parametersätze sind die aus den AFM-Messungen bestimmten Rauigkeitswerte RMS der resultierenden CdS-Schichten angegeben.

Um den Einfluss einer noch geringeren Substrattemperatur zu testen wurde eine CdS-Schicht mit  $T_{sub} = 340\text{ °C}$ ,  $T_{Tiegel} = 690\text{ °C}$  und einer Depositionszeit von 15 s hergestellt. Es ergab sich eine Schichtdicke von  $\approx 180\text{ nm}$ . In Abbildung 5.5 ist eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme dieser CdS-Schicht der Aufnahme einer CdS-Schicht C1 mit  $T_{sub} = 470\text{ °C}$  gegenübergestellt.

In den REM-Aufnahmen der CdS-Schicht, die bei  $T_{sub} = 340\text{ °C}$  abgeschieden wurde, in Abbildung 5.5 rechts, sind Korngrenzen noch undeutlicher zu erkennen als bei C1-CdS (Abbildung 5.5 links). Allerdings scheint die verringerte Substrattemperatur nicht in einer glatteren und dichteren CdS-Schicht zu resultieren. Darüber hinaus kommt es bei der Verwendung dieser geringen Substrattemperatur während des Aufheizens nicht wie bei höheren Temperaturen zu einer zusätzlichen Reinigung des TCO-Substrates. Geringe Verunreinigungen auf dem TCO, die nicht entfernt werden, führen dazu, dass das CdS an den verunreinigten Stellen nicht haftet und es kommt zu großen Löchern. Die Verwendung von  $T_{sub} = 340\text{ °C}$  erfordert daher zusätzliches Ausheizen des TCO-Substrats vor der CdS-Deposition. AFM-Aufnahmen (Abbildung 5.6) zeigen, dass die bei  $T_{sub} = 340\text{ °C}$  abgeschiedenen CdS-Schichten mit einer Rauigkeit von  $RMS = 15,8\text{ nm}$  rauer sind als die bei  $T_{sub} = 470\text{ °C}$  abgeschiedenen CdS-Schichten (C1-CdS). Eine weitere Verringerung der Substrattemperatur führt demnach nicht zu einer Verbesserung der Schichteigenschaften.

Die beobachtete Abhängigkeit der Korngröße und Kornform von der Depositionsrates lässt darauf schließen, dass das Wachstum der CdS-Schicht von der Oberflächendiffusion bestimmt wird. Bei hohen Substrattemperaturen und geringen Depositionsrates ist ausreichend Energie und Zeit für Oberflächendiffusion vorhanden, so dass sich große, vollständig auskristallisierte Körner ausbilden können. Dabei werden beim Kornwachstum bevorzugt Oberflächen mit geringer Oberflächenenergie ausgebildet.

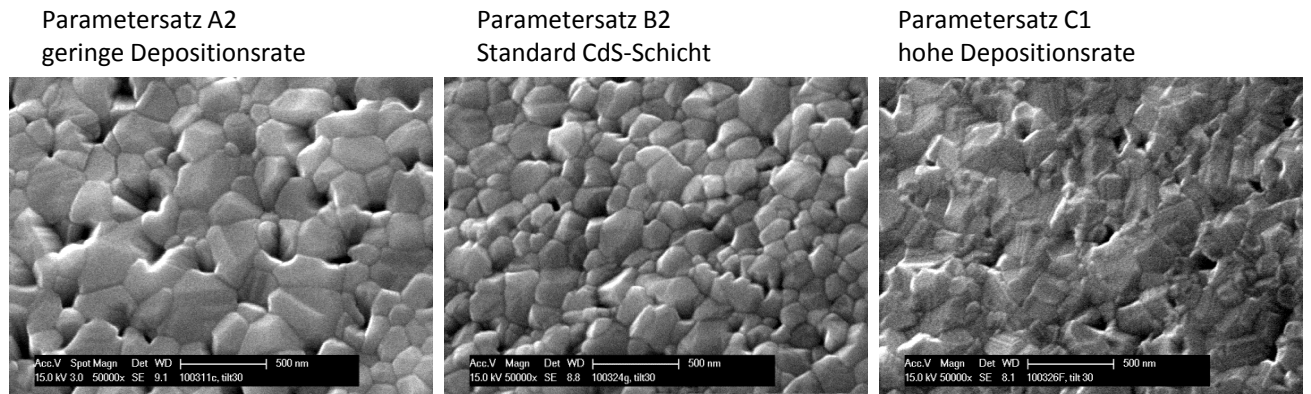


Abbildung 5.2: Sekundärelektronen-Bilder der mit der geringsten Depositionsrate abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz A2), der Standard-CdS-Schicht (Parametersatz B2) und der mit der höchsten Depositionsrate abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz C1) in denen eine Abhängigkeit der Kornform und Korngröße von der Depositionsrate der CdS-Schicht zu erkennen ist.

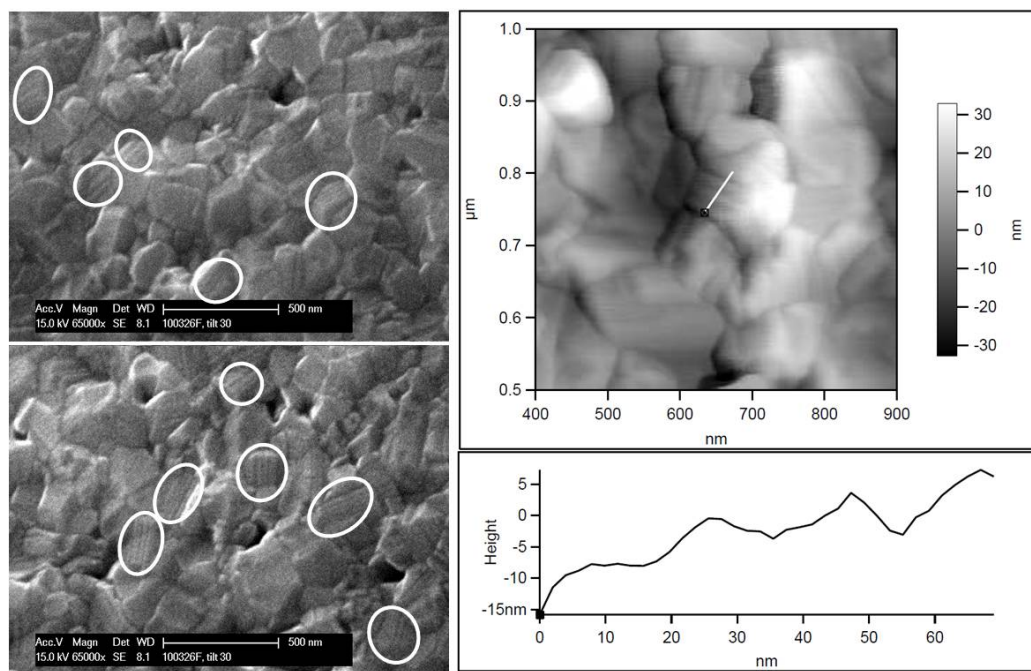


Abbildung 5.3: Links: Unter einem Verkipfungswinkel von  $30^\circ$  aufgenommene Sekundärelektronenbilder einer CdS-Schicht die mit der höchsten Depositionsrate hergestellt wurde (Parametersatz C1). Hervorgehoben sind gestufte Kristallitoberflächen, wie sie gehäuft auftreten, wenn eine niedrige Substrattemperatur und eine hohe Depositionsrate bei der CdS-Abscheidung verwendet wurde. Rechts: Ausschnitt eines AFM-Bilds der gleichen CdS-Schicht und Linienprofil über die Stufen auf einer Kristallitoberfläche. Die Stufenhöhe liegt in der Regel zwischen 5 nm und 10 nm.

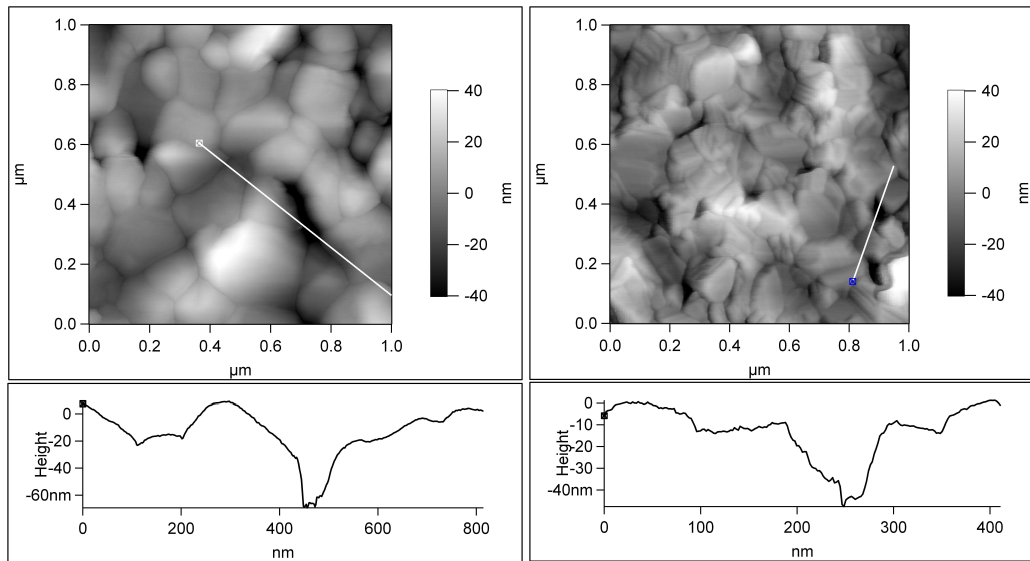


Abbildung 5.4: Links: AFM-Bild einer mit der geringsten Depositionsrates abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz A2) und ein Linienprofil über ein Loch in dieser CdS-Schicht. Rechts: AFM-Bild einer mit der höchsten Depositionsrates abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz C1) und ein Linienprofil über ein Loch in dieser CdS-Schicht.

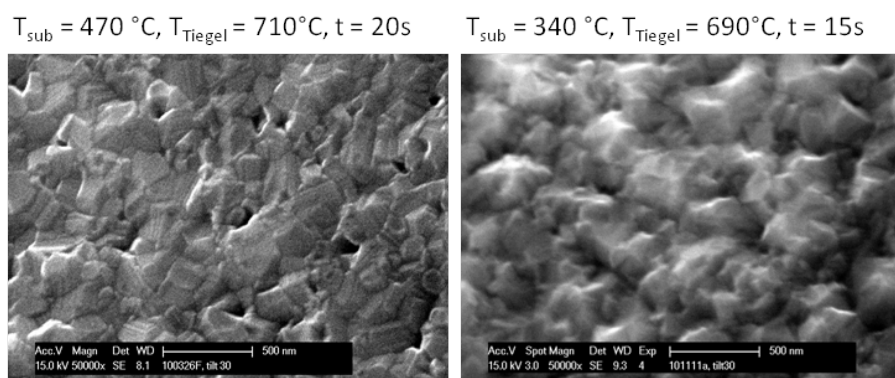


Abbildung 5.5: REM-Bilder von CdS-Schichten, die mit einer hohen Depositionsrates hergestellt wurden. Links: Mit einer Substrattemperatur von  $470^\circ\text{C}$  (Parametersatz C1) abgeschiedene CdS-Schicht. Rechts: Mit einer reduzierten Substrattemperatur von  $340^\circ\text{C}$  hergestellte CdS-Schicht.

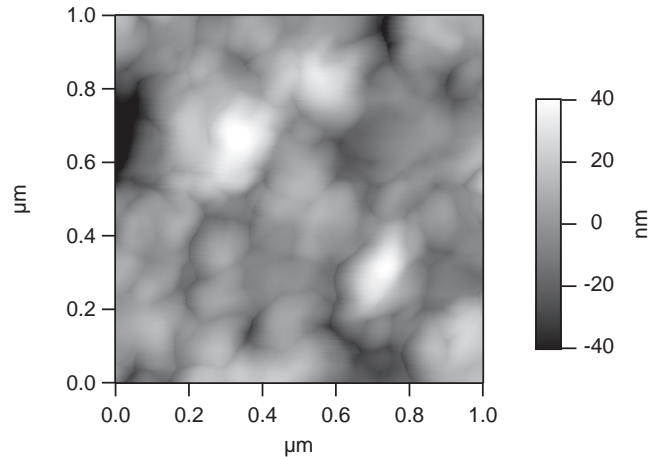


Abbildung 5.6: AFM-Bild einer CdS-Schicht, die mit einer reduzierten Substrattemperatur von 340 °C hergestellt wurde. Die Tiegeltemperatur betrug 690 °C, die Depositionszeit 15 s. Die Rauigkeit dieser Schicht beträgt  $RMS = 15,8 \text{ nm}$ .

Wird eine geringere Substrattemperatur und eine höhere Abscheidungsrate verwendet, kommt es zu weniger Oberflächendiffusion und einer höheren Keimdichte. Dadurch bilden sich mehr und kleinere Körner. Aufgrund der geringen Abscheidungszeit können sich nicht ausschließlich die Oberflächen mit der geringsten Oberflächenenergie ausbilden und Stufen/Facetten bleiben auf den Körnern zurück.

Die AFM-Messungen geben noch keine sichere Auskunft darüber, ob die Löcher bzw. Vertiefungen in den CdS-Schichten durch die ganze Dicke der Schicht gehen. Darüber hinaus liegt die Vermutung nahe, dass sich die CdS-Schichten bei der folgenden CdTe-Abscheidung und Aktivierung weiter verändern. Um das zu untersuchen, wurden Querschnitte von ganzen Zellen und unaktivierten Proben mit CdTe-Schicht präpariert. Die Querschnitte wurden am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnologie (FEP) in Dresden in der Arbeitsgruppe Analytik hergestellt. Um einen glatten Schnitt durch die Proben zu bekommen, wurden die Querschnitte der Proben mit einem Ionenstrahl in einem Cross-Section Polisher SM-09010 der Firma JEOL poliert. Anhand dieser so präparierten Proben wurden Querschnittsbilder in einem Rasterelektronenmikroskop SU 8000 der Firma Hitachi ebenfalls am FEP aufgenommen. Um die einzelnen Körner in verschiedenen Orientierungen auflösen zu können, wurde der Channeling-Kontrast der rückgestreuten Elektronen genutzt. Abbildung 5.7 zeigt Ausschnitte der Querschnittsflächen mehrerer Proben, die den Bereich der CdS-Schicht vergrößert darstellen. Gegenübergestellt sind in dieser Abbildung die Querschnittsbilder von jeweils einer aktivierten (rechts) und einer unaktivierten Probe (links) mit C1-CdS-Schicht (schnelle Abscheidung, oben) und A2-CdS-Schicht (langsame Abscheidung, unten).

Betrachtet man die Querschnittsbilder der unaktivierten Proben (Abbildung 5.7, links) genauer, ist zu erkennen, dass mit der schnellen Abscheidung nach Parametersatz C1 eine CdS-Schicht präpariert wurde, die auch nach der CdTe-Abscheidung noch dicht ist und eine homogene Schichtdicke von ca. 120 nm aufweist. Mit dem Weißlichtinterferometer wurde an einer identisch abgeschiedenen CdS-Schicht eine Schichtdicke von 170 bis 190 nm gemessen. Der Unterschied in der Schichtdicke könnte von einer Reevaporation der CdS-Schicht während der Aufheizphase zur CdTe-Deposition verursacht worden sein. Wie für die C1-CdS-Schicht wurde auch eine CdS-Schicht nach Parametersatz A2 hergestellt und die Schichtdicke am Weißlichtinterferometer bestimmt. Es ergab sich eine Schichtdicke von 180 nm bis 220 nm. Im Querschnitt der Probe die ebenfalls mit A2-CdS hergestellt wurde, wird nach der CdTe Abscheidung aber nur eine Schichtdicke zwischen 20 und 80 nm beobachtet. Der Unterschied zwischen den CdS-Schichtdicken ohne nachfolgende CdTe-Abscheidung und mit nachfolgender CdTe-Abscheidung sind damit deutlich größer als bei C1-CdS. Möglicherweise wurde bei der Querschnittsprobe mit den gleichen Prozessparametern eine dünnere CdS-Schicht auf Grund eines ge-

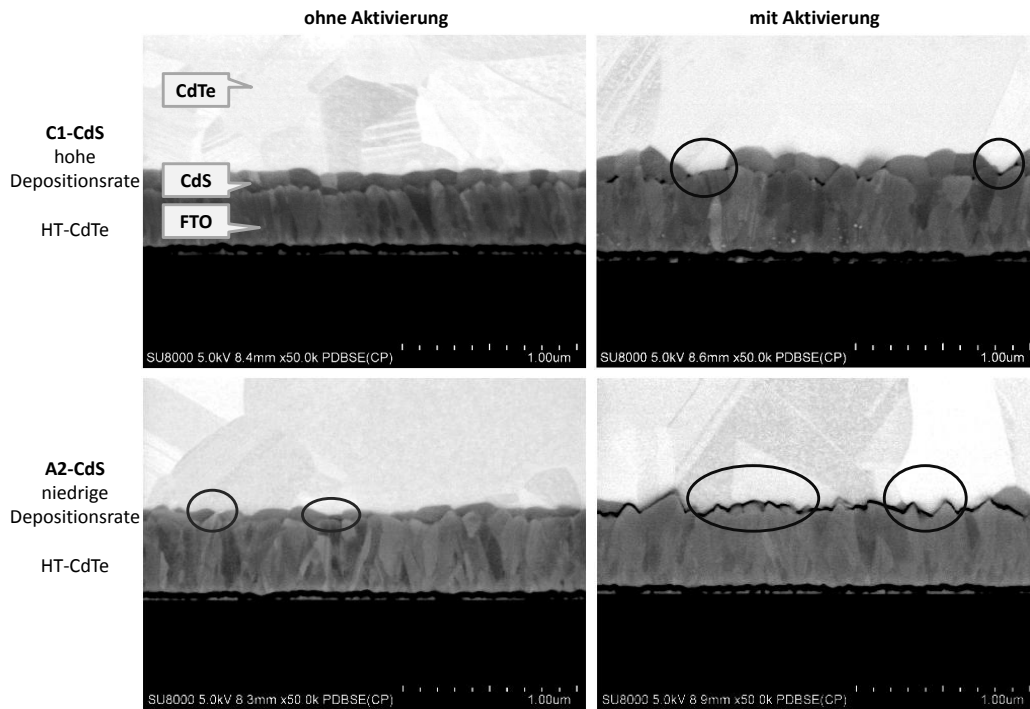


Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen im Channeling-Kontrast der CdS in Querschnitten von jeweils einer aktivierten (rechts) und einer unaktivierten Probe (links) mit C1-CdS-Schicht (schnelle Abscheidung, oben) und A2-CdS-Schicht (langsame Abscheidung, unten). Die CdTe-Schicht wurde bei allen Proben mit einer Substrattemperatur von  $T_{sub} = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgeschieden (HT-CdTe). Aktiviert wurde gegebenenfalls bei  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 25 min an Luft.

ringeren Tiegefüllstands oder einer teilweise zugesetzten Lochplatte abgeschieden. Unabhängig davon fällt allerdings auf, dass die Schichtdicke nach der CdTe-Abscheidung nicht nur dünner, sondern auch deutlich inhomogener ist als bei der mit Parametersatz C1 abgeschiedenen CdS-Schicht.

Nach der Aktivierung allerdings verändern sich die CdS-Schichten noch einmal drastisch. Wie in Abbildung 5.7 rechts zu erkennen, zeigen die aktivierten Proben deutlich größere CdS-Körner, andere Körner der CdS-Schicht wiederum fehlen ganz. Während der Aktivierung wachsen in der CdS-Schicht scheinbar einige Körner auf Kosten Anderer. Das Ergebnis ist eine inhomogene, löchrige CdS-Schicht. Die Stellen an denen das CdTe in direkten Kontakt mit dem TCO kommt, sind in Abbildung 5.7 durch Kreise hervorgehoben. Diese Stellen können in der CdTe-Solarzelle zu einer verringerten Leerlaufspannung führen. Zwar scheint es bei den schnell abgeschiedenen CdS-Schichten zu etwas weniger Löchern in der CdS-Schicht zu kommen, dennoch muss die CdS-Schicht weiter verbessert werden, oder die starken Veränderungen der CdS-Körner während der Aktivierung müssen verringert werden. Insbesondere bei Verwendung der A2-CdS-Schicht konnte zudem Delamination der CdS-Schicht vom TCO-Substrat nach der Aktivierung beobachtet werden. In Abbildung 5.7 ist diese Ablösung an der dunklen Linie entlang der TCO-Oberfläche zu erkennen. Unklar ist jedoch, ob der Aktivierungsschritt, oder aber erst die Präparation der Querschnitte zur Delamination der Schicht führt. Das stark ausgeprägte Durchmischen an der CdS-CdTe-Grenzfläche sowie die CdS-Inselbildung bei der Aktivierung, können ein Hinweis auf die Diffusion von Natrium aus dem Natronkalkglas-Substrat in die CdS-Schicht sein. Die Untersuchungen von L. Kranz [148] zum Einfluss von Natrium auf die Rekristallisierung in CdTe-Dünnschichtsolarzellen ergaben ebenfalls eine verstärkte Interdiffusion an der CdS-CdTe-Grenzfläche und die Ausbildung von Inseln in der CdS-Schicht.

Um zu untersuchen, ob die verschiedenen Abscheidebedingungen auch die Kristallstruktur und Fasertextur der Schicht beeinflussen, wurden Röntgendiffraktogramme aller CdS-Proben in  $\theta/2\theta$ -Geometrie



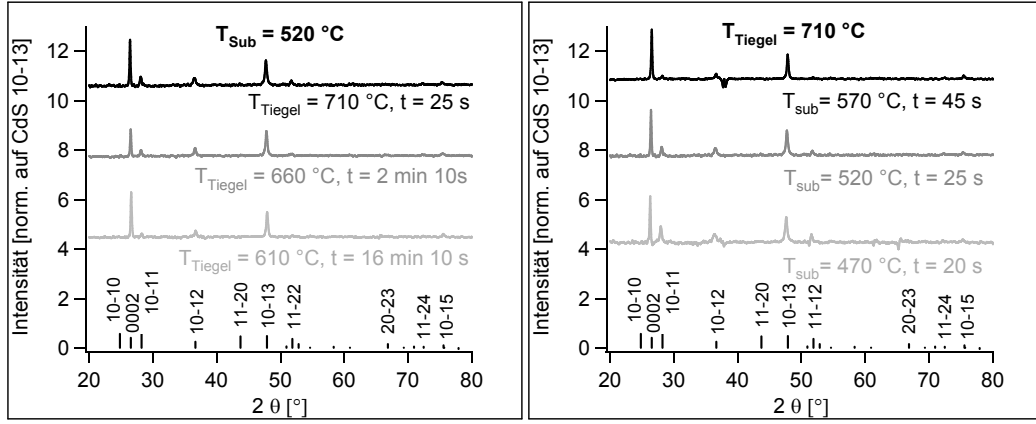


Abbildung 5.8: Differenz-Diffraktogramme der XRD-Messungen der CdS-Schichten und der XRD-Messung des reinen FTO-Substrates. Links: Röntgendiffraktogramme der mit einer Substrattemperatur von 520 °C abgeschiedenen CdS-Schichten. Rechts: Röntgendiffraktogramme der mit einer Tiegeltemperatur von 710 °C abgeschiedenen CdS-Schichten. Alle Diffraktogramme sind zur besseren Vergleichbarkeit auf den CdS-Reflex 10 $\bar{1}$ 3 normiert. Jeweils unten als Linien dargestellt sind die berechneten Reflexlagen und relativen Reflexintensitäten von statistisch orientiertem CdS der Raumgruppe P63mc zum Vergleich.

mit einem Röntgendiffraktometer D8 von Bruker aufgenommen. In dieser Geometrie ist es möglich durch einen Vergleich mit Pulverdaten eine mögliche Textur abzuschätzen, allerdings ist die Informationstiefe abhängig vom jeweiligen Winkel und größer als die Schichtdicke. Daher werden auch die Reflexe des Substrates beobachtet. Die Auswertung wird dadurch erschwert, dass der 110 Reflex des SnO<sub>2</sub>-Substrates mit dem 0002 Reflex des hexagonalen CdS überlappt. Die Diffraktogramme der CdS-Schichten sowie des reinen Substrates wurden zur besseren Vergleichbarkeit deshalb alle auf den SnO<sub>2</sub> 200 Reflex normiert. Dann wurde das Diffraktogramm des reinen Substrates von den Diffraktogrammen der Schichten abgezogen um Differenz-Diffraktogramme, die ausschließlich Schichtreflexe zeigen, zu erhalten. Diese Differenz-Diffraktogramme sind in Abbildung 5.8, rechts für verschiedene Substrattemperaturen bei einer Tiegeltemperatur (710 °C) und links für verschiedene Tiegeltemperaturen bei einer Substrattemperatur (520 °C) dargestellt. Zusätzlich zu den Diffraktogrammen der CdS-Schichten sind die relativen Höhen der Reflexe bei einer statistischen Orientierung der Körner eingezeichnet. Die Reflexlagen und relativen Höhen dafür wurden mit dem Programm FindIt unter Annahme folgender Parameter für CdS der Raumgruppe P63mc bestimmt:  $a = b = 4,137 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,714 \text{ \AA}$ . Es wurden berechnete Werte verwendet und keine gemessenen Pulverdaten, da auch CdS-Pulver in der Regel nicht statistisch orientiert vorliegt sondern sich die Pulverpartikel bevorzugt in bestimmte Richtungen ausrichten.

Für alle Proben wurde CdS mit einer hexagonalen Kristallstruktur der Raumgruppe P63mc identifiziert. Es wurden die Reflexe 0002, 10 $\bar{1}$ 1, 10 $\bar{1}$ 2, 10 $\bar{1}$ 3, 11 $\bar{2}$ 2, 11 $\bar{2}$ 4 und 10 $\bar{1}$ 5 gefunden. Bei keiner Schicht konnte die metastabile kubische Modifikation des CdS beobachtet werden. Diese Ergebnisse decken sich gut mit denen von Moutinho et al. [17] und Lee et al. [18] veröffentlichten XRD-Messungen von mit CSS abgeschiedenen CdS-Schichten auf SnO<sub>2</sub>- bzw. ITO-Substraten. Alle Schichten weisen eine leichte Vorzugsorientierung in  $\langle 0001 \rangle$ - und  $\langle 10\bar{1}3 \rangle$ -Richtung auf. Substrattemperatur und Depositionsrates beeinflussen das Röntgendiffraktogramm der CdS-Schicht nur wenig. Allerdings verstärkt sich, wie in Abbildung 5.8 rechts zu erkennen, die beobachtete  $\langle 0001 \rangle$ -Vorzugsorientierung etwas mit steigender Substrattemperatur bei gleicher Tiegeltemperatur. Bei konstanter Substrattemperatur (Abbildung 5.8, links) verstärkt sich die  $\langle 0001 \rangle$ -Vorzugsorientierung mit fallender Tiegeltemperatur und damit mit verringerter Abscheidungsrate.

Nach der Präparation der CdS-Schichten wurden diese direkt in ein Photoelektronenspektrometer (VG-Escalab-250) transferiert ohne die Proben zuvor an Luft zu bringen. Mit monochromatisierter Mg  $K\alpha$  -Strahlung wurden Übersichts-Röntgenphotoelektronenspektren, Detail-XP-Spektren der Cd3d- und S2p-Kernniveaus, sowie ein Detailspektrum des Valenzbandes aufgenommen. Spektren des Valenzbands sowie der Sekundärelektronenkante wurden zusätzlich mit ultravioletter HeI-Strahlung (UPS) gemessen. Die Übersichts-Spektren zeigten ausschließlich Emissions- sowie Augerlinien der Elemente Cadmium und Schwefel. Es konnten also keine Verunreinigungen der CdS-Oberflächen nachgewiesen werden. Aus den XP-Detail-Spektren wurden die Bindungsenergien der Kernniveaus sowie der Abstand der Valenzbandkante (VBK) vom Fermi-niveau bestimmt. Anhand des Einsatzes der Sekundärelektronenkante konnte die Austrittsarbeit ( $\phi$ ) der Probe nach Formel 3.2 in Kapitel 3.1 berechnet werden.

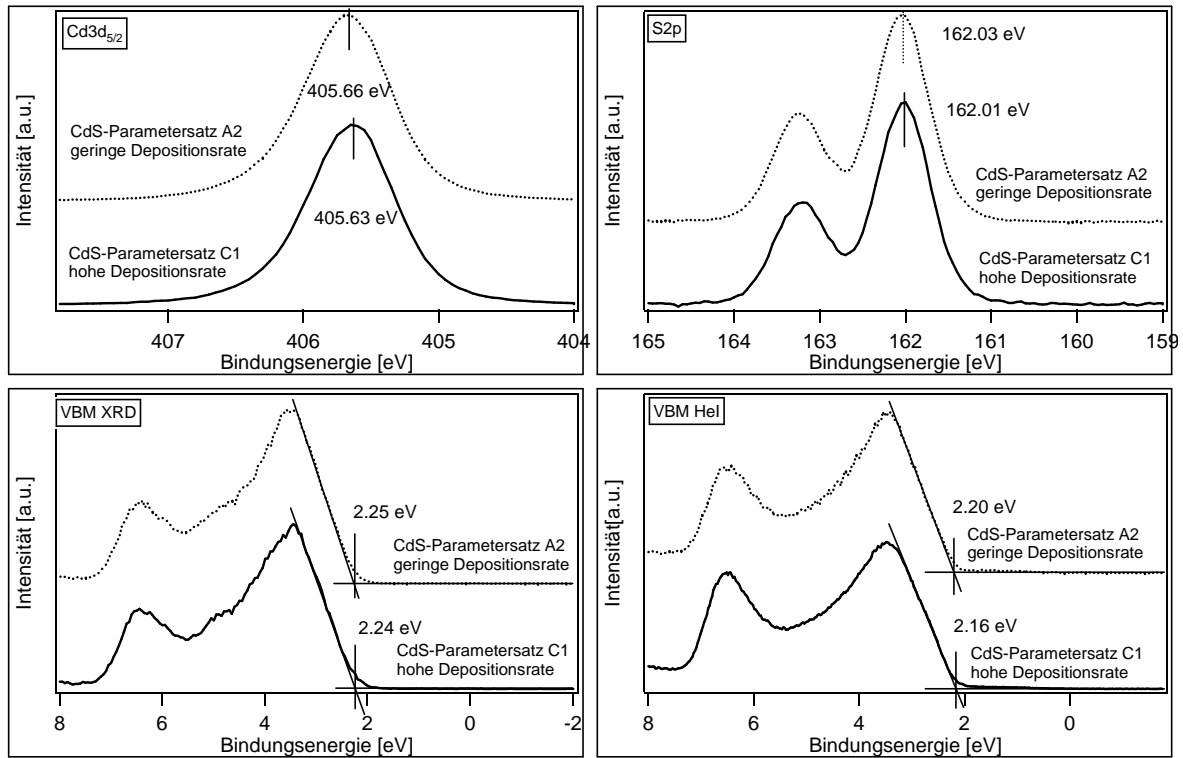


Abbildung 5.9: Photoelektronenspektroskopie an der mit der geringsten Depositionsrate abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz A2) und der mit der höchsten Depositionsrate abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz C1). Gezeigt sind Detailspektren der Cd3d- und S2p-Kernniveaus, sowie die Valenzbandspektren gemessen mit Mg $K\alpha$  - und HeI-Strahlung.

Abbildung 5.9 zeigt die Detailspektren der Cd3d- und S2p-Kernniveaus, sowie die Valenzbandspektren gemessen mit Mg $K\alpha$  - und HeI-Strahlung der CdS-Schichten, die mit der höchsten und niedrigsten Depositionsrate hergestellt wurden. Für alle Schichten wurden vergleichbare XP-Spektren aufgenommen. Daher sind die Spektren in Abbildung 5.9 exemplarisch für die Spektren aller anderen CdS-Schichten. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und mit XPS gemessener Valenzbandkante liegt für alle Proben bei  $2,21 \text{ eV} \pm 0,06 \text{ eV}$ . Werte um 2,2 eV für die Lage des Fermi-niveaus relativ zum Valenzbandmaximum (VBM) wurden auch für CdS-Schichten auf ITO veröffentlicht [61]. Dieses Ergebnis suggeriert, dass bei einer Bandlücke von 2,5 eV [149] eine deutliche n-Dotierung des CdS vorliegt. Allerdings ist XPS eine oberflächensensitive Methode und die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche kann deutlich von der im Volumen abweichen. Die nur in sehr geringem Bereich variierenden

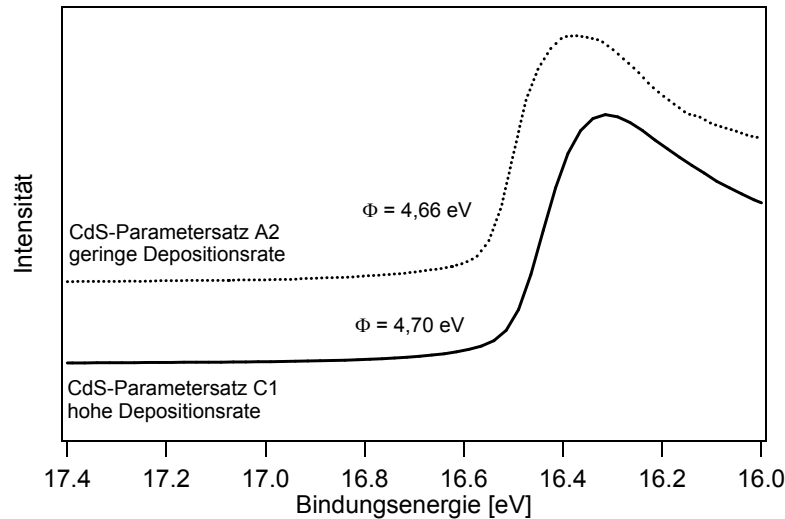


Abbildung 5.10: Sekundärelektronenkante der mit der geringsten Depositionsrates abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz A2) und der mit der höchsten Depositionsrates abgeschiedenen CdS-Schicht (Parametersatz C1) gemessen mit HeI-Strahlung als Anregungsenergie.

Werte für die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche weisen auf ein Fermi-Level-Pinning durch Oberflächenzustände hin [32]. Berechnet man den Abstand des VBM zum  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Niveau, erhält man für alle CdS-Schichten einen Wert von  $403,40 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ . Messungen von CSS-CdS-Schichten und HVE-CdS-Schichten auf ITO/ $\text{SnO}_2$ -Substraten ergaben vergleichbare Werte von  $403,46 \text{ eV}$  [150] und  $403,47 \text{ eV}$  [59].

Weiter fällt auf, dass sich die gemessenen Werte für die Position der VBK mit der Anregungsenergie ändern. So wurde für alle CdS-Schichten mit UPS ein geringerer Wert für den Abstand zwischen VBM und Fermi-niveau gemessen als mit XPS. Auch die Form des Valenzbandes ändert sich leicht mit der Anregungsenergie. Da bei UPS mit einer geringeren Anregungsenergie gemessen wird als bei XPS, ist bei der UPS der Einfluss der Oberfläche und damit der Oberflächenzustände deutlicher ausgeprägt, wohingegen bei XPS der Volumenanteil größer ist. Durch die verschiedenen Anteile an Oberflächen- und Volumenzuständen am gemessenen Valenzband kann sich sowohl die Form als auch die genaue Position der Valenzbandkante mit der Anregungsenergie verändern.

Bei allen  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und  $\text{S}2p$ -Detailspektren wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt und die Flächen unter den Kurven bestimmt. Die Peakflächen wurden mit atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (ASF, atomic sensitivity factors) [124] gewichtet und daraus ein Cd/S-Verhältnis berechnet. Für alle untersuchten CdS-Schichten ergab sich ein Wert zwischen 1,35 und 1,40. Aus der Messung eines stöchiometrischen CdS-Einkristalls für den ebenfalls ein Cd/S-Verhältnis von 1,4 anstatt des erwarteten Werts von 1,0 bestimmt wurde, lässt sich schließen, dass die verwendeten ASF für CdS gemessen in diesem Spektrometer nicht korrekt sind. Die bestimmten Werte für die CdS-Schichten können allerdings als relative Werte verstanden werden. Neben der XPS-Messung an dem CdS-Einkristall wurde eine SIMS-Messung an einer CSS-CdS-Schicht, für die ebenfalls ein Cd/S-Verhältnis von 1,4 aus XPS-Messungen berechnet wurde, durchgeführt. Die SIMS-Messung ergab ein Cd/S-Verhältnis von ca. 1. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die untersuchten CdS-Schichten im Rahmen der Messungenauigkeit eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen [151].

Die Cd/S-Verhältnisse der verschiedenen Schichten variieren nur sehr wenig. Auch für die mit der geringsten Rate abgeschiedenen CdS-Schicht ergab sich ein Wert von 1,40 und für die mit der höchsten Rate abgeschiedenen CdS-Schicht ein Wert von 1,37. Depositionsrates und Tiegeltemperatur haben demnach keinen deutlichen Einfluss auf das Cd/S-Verhältnis in der CSS-CdS-Schicht. Auch beim Vergleich verschiedener Abscheidemethoden wurden nur geringe Abweichungen von dem für CSS-CdS-Schichten bestimmten Cd/S-Verhältnis beobachtet. So wurde auch bei mit CBD [152] und HVE [151]

hergestellten CdS-Schichten ein Wert von ca. 1,4 bestimmt. Lediglich bei der Sputterdeposition von CdS-Schichten auf FTO wurden deutlich abweichende Stöchiometrien beobachtet. Abhängig von der Proben temperatur während der Deposition wurden Cd/S-Verhältnisse von 1,45 - 1,63 und damit ein Überschuss an Cd, beobachtet [44], [45].

Anhand der Sekundärelektronenkanten in Abbildung 5.10 wurden nach Gleichung 3.2 die Austrittsarbeiten der verschiedenen CdS-Schichten berechnet. Die Austrittsarbeiten liegen für alle Schichten zwischen 4,66 eV und 4,70 eV. Es ist keine deutliche Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Depositionsrate oder der Substrattemperatur zu erkennen.

### 5.1.3 Optische Transmission der CdS-Schichten

Die optische Transmission wurde in einem UV/VIS/NIR-Spektrometer (Perkin Elmer, Lambda 900) gemessen. Für alle Proben konnte eine Absorptionskante des CdS von  $505.4 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$  bestimmt werden. In Abbildung 5.11 sind exemplarisch die Transmissionsmessungen der CdS-Schichten auf den TEC15-Substraten dargestellt, die mit Parametersatz C1 (hohe Depositionsrate), B2 (Standard CdS-Schicht) und A2 (niedrige Depositionsrate) abgeschieden wurden.

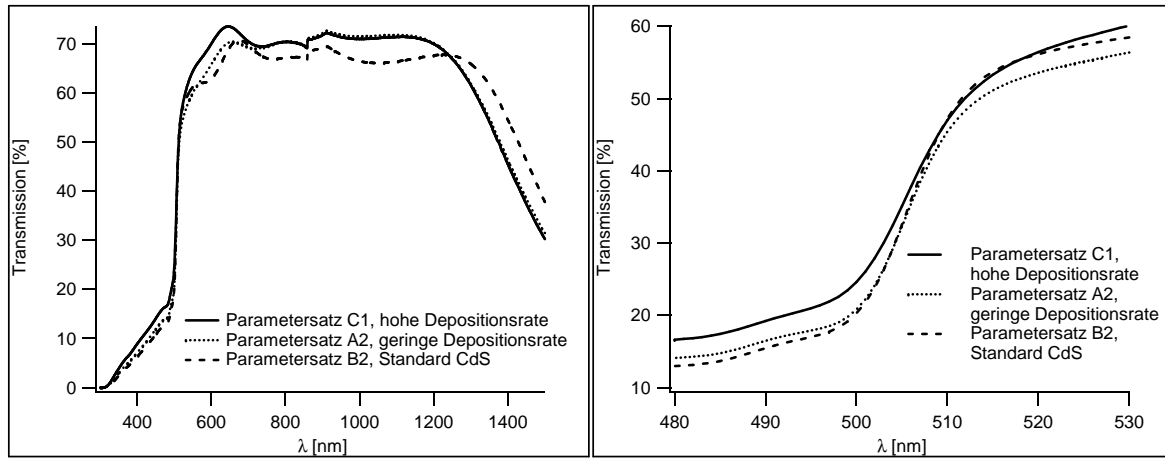


Abbildung 5.11: Optische Transmissionsmessung einer mit Parametersatz C1 abgeschiedenen CdS-Schicht (hohe Depositionsrate), einer mit Parametersatz B2 abgeschiedenen CdS-Schicht (Standard CdS-Schicht) und einer mit Parametersatz A2 abgeschiedenen CdS-Schicht (niedrige Depositionsrate). Links ist der komplette Messbereich dargestellt, rechts ein vergrößerter Ausschnitt der Absorptionskante.

Alle Messungen unterscheiden sich hauptsächlich in dem Bereich  $\lambda < 505 \text{ nm}$ , also in dem Bereich, in dem das CdS absorbiert. Die unterschiedliche Höhe der Transmission in diesem Bereich kann von unterschiedlichen Schichtdicken herrühren. Aber auch starke Inhomogenitäten in der Schichtdicke wie Löcher oder Vertiefungen wie sie mit REM und AFM (siehe Abbildungen 5.2 und 5.4) beobachtet wurden, können eine Rolle bei der Absorption der CdS-Schicht spielen. In Abbildung 5.11 rechts ist zu erkennen, dass die CdS-Schicht, die mit Parametersatz C1 abgeschieden wurde, unter den hier verglichenen CdS-Schichten die größte Transparenz im Wellenlängenbereich unter 505 nm aufweist. Dies ist vermutlich der etwas geringeren Schichtdicke dieser Probe zurückzuführen. Neben der unterschiedlichen Transparenz für Wellenlängen unter 500 nm, lässt sich eine unterschiedliche Steigung an der Absorptionskante für die verschiedenen CdS-Schichten feststellen. Während die beiden CdS-Schichten A2 und B2, die bei  $T_{\text{sub}} = 520^\circ \text{C}$  abgeschieden wurden, einen ähnlich steilen Anstieg der Transmission bei ca. 505 nm zeigen, weist die C1-CdS-Probe einen flacheren Anstieg auf. Der flachere Anstieg könnte auf Zustände in der Bandlücke zurückzuführen sein. Möglicherweise führt die geringere Substrattemperatur bei der C1-CdS-Schichtabscheidung zu einer höheren Defektdichte oder zu einer geringeren

Kristallinität in der CdS-Schicht. Ein noch deutlich flacherer Anstieg wurde für CdS-Schichten beobachtet, die mit CBD und Sputterdeposition hergestellt wurden [45]. Auch bei diesen Methoden werden die CdS-Schichten bei sehr geringen Probertemperaturen abgeschieden.

#### 5.1.4 Auswirkungen auf die Solarzelleneigenschaften

Ausgehend von CdS-Schichten, abgeschieden mit der geringsten und höchsten Depositionsrate (Parametersatz A2 und C1), wurden Solarzellen hergestellt. Dafür wurde mit CSS eine Standard-CdTe-Schicht von ca.  $4\mu\text{m}$  bei einer Substrattemperatur von  $520^\circ\text{C}$  auf das CdS aufgebracht. Die Proben wurden gemäß der Beschreibungen in Kapitel 4.4 und 4.5 für 20 min bei  $380^\circ\text{C}$  aktiviert, ein kupferfreier Rückkontakt präpariert und strukturiert.

Von allen neun Zellen auf jeder Probe wurden mithilfe einer Source-Measurement-Unit der Firma Keithley IU-Kennlinien unter Beleuchtung (AM1,5-Bedingungen) an einem Sonnensimulator der Firma Lot Oriel aufgenommen. In Abbildung 5.12 sind die Stromstärke-Spannungs-Kennlinien und die daraus abgeleiteten Kenngrößen der besten Zellen von zwei exemplarischen Proben mit höchster und niedrigster Depositionsrate für die CdS-Abscheidung dargestellt.

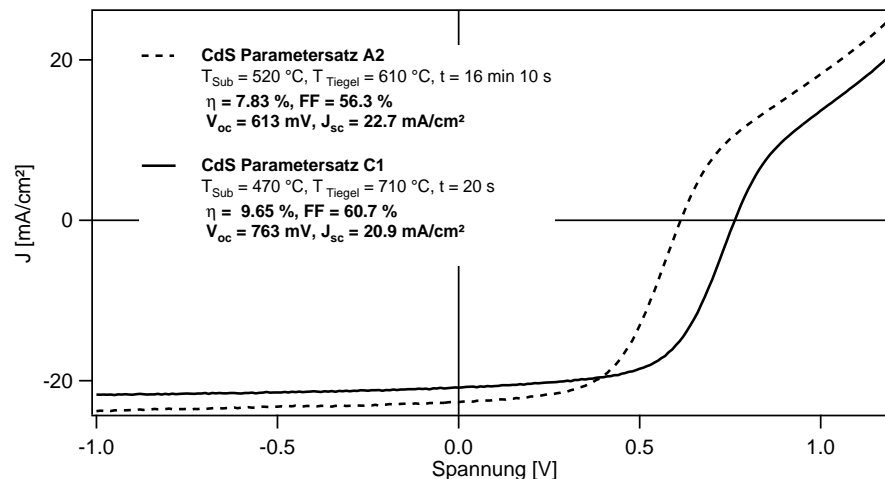


Abbildung 5.12: IU-Kennlinien und Solarzellenkenngrößen von zwei Solarzellen mit verschiedenen CdS-Schichten. Für eine Zelle wurde Parametersatz A2 mit der geringsten Depositionsrate für die CdS-Abscheidung verwendet (gestrichelte Linie) für die andere Zelle wurde Parametersatz C1 mit der höchsten Depositionsrate für die CdS-Abscheidung verwendet (durchgezogene Linie). CdTe-Deposition, Aktivierung und Rückkontaktbildung und Strukturierung der Probe erfolgte nach dem Standard-Prozess (siehe Kapitel 4)

Auffällig ist vor allem eine höhere Kurzschlussstromdichte, aber geringere Leerlaufspannung bei der Solarzelle mit der CdS-Schicht A2 (geringste Depositionsrate) im Vergleich zu der Solarzelle mit CdS-Schicht C1 (höchste Depositionsrate). Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass die CdS-Schicht bei Abscheidung mit einer hohen Depositionsrate dichter aufwächst, als bei langsamem Wachstum. Daher kommt es zu weniger Löchern in der CdS-Schicht und damit zu weniger direktem Kontakt von CdTe und FTO. An der Grenzfläche von CdTe und FTO bilden sich sehr viele Defekte, die zu einer erhöhten Grenzflächenrekombination führen und damit die Leerlaufspannung verringern können. Im Gegensatz zu den Defekten an der CdS/CdTe-Grenzfläche können die Defekte nicht durch einen Aktivierungsschritt reduziert werden. Es gilt daher die Grenzfläche TCO/CdTe zu vermeiden. Eine dickere und dichtere CdS-Schicht verhindert den Kontakt von FTO und CdTe, führt aber wiederum zu einer stärkeren Absorption blauen Lichts im CdS und verringert damit den Anteil an sichtbarem Licht,

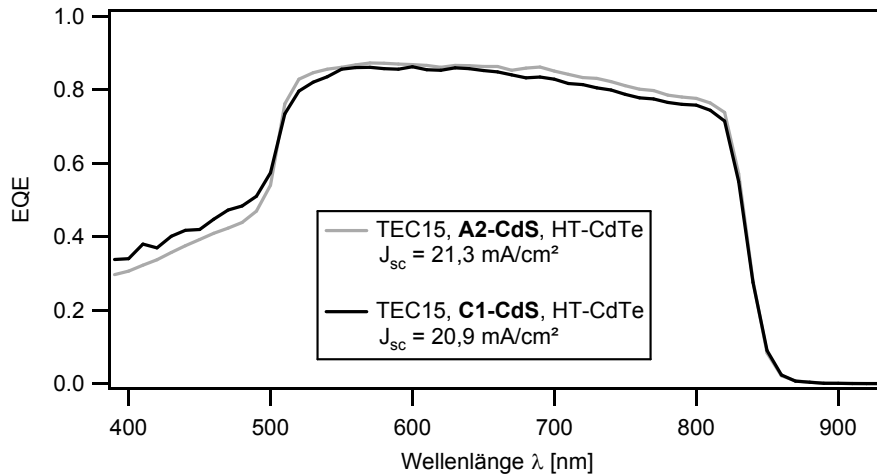


Abbildung 5.13: Externe Quanteneffizienz von zwei Solarzellen mit verschiedenen CdS-Schichten. Für eine Zelle wurde Parametersatz A2 mit der geringsten Depositionsrate für die CdS-Abscheidung verwendet (gestrichelte Linie) für die andere Zelle wurde Parametersatz C1 mit der höchsten Depositionsrate für die CdS-Abscheidung verwendet (durchgezogene Linie). CdTe-Deposition, Aktivierung und Rückkontaktbildung und Strukturierung der Probe erfolgte nach dem Standard-Prozess (siehe Kapitel 4)

der im CdTe ankommt und damit auch die Anzahl an Elektron-Loch-Paaren, die gebildet werden. Dies resultiert in einer geringeren Kurzschlussstromdichte.

Gegen diese Erklärung spricht die Beobachtung von vielen fehlenden CdS-Körnern nach der Aktivierung in den Querschnittsbildern in Abschnitt 5.1.1, Abbildung 5.7 auch bei den CdS-Schichten, die mit hoher Depositionsrate abgeschieden wurden. Darüber hinaus ergab die Schichtdickenmessung mit Weißlichtinterferometer an CdS-Schichten, die ebenfalls mit den Parametersätzen C1 und A2 hergestellt wurden, eine höhere Schichtdicke für die langsam abgeschiedene A2-CdS-Schicht. Auch die Transmissionsmessungen ergaben bei der C1-CdS-Schicht eine höhere Transmission für Wellenlängen unter 500 nm. Da diese Messungen allerdings vor der CdTe-Abscheidung und  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung gemacht wurden, ist nicht auszuschließen, dass sich die verschiedenen CdS-Schichten bei diesen Prozessschritten unterschiedlich verändern. Der Unterschied in der Kurzschlussstromdichte kann jedoch auch durch eine geringe Abweichung in der Solarzellenfläche verursacht sein. Eine Abweichung von  $200\ \mu\text{m}$  in der Seitenlänge der Einzelsolarzelle führt zu einem Fehler von ca. 10 % in der Kurzschlussstromdichte.

Um daher am fertigen Bauteil zu untersuchen ob der Unterschied in der Kurzschlussstromdichte auf eine unterschiedliche Absorption blauen Lichts in der CdS-Schicht zurückzuführen ist, wurde die Externe Quanteneffizienz in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge von zwei Solarzellen gemessen, die mit den gleichen Parametern hergestellt wurden wie die Solarzellen, deren IU-Kennlinien in Abbildung 5.12 dargestellt sind. Es mussten andere Proben verwendet werden, da die ersten Solarzellen vor dem Wiederaufbau des Quanteneffizienzmessplatzes für REM-Querschnittsmessungen zerstört wurden. Aber auch bei den Ersatzproben ergaben IU-Kennlinienmessungen mit  $22,03\ \text{mA}/\text{cm}^2$  eine höhere Kurzschlussstromdichte für die Solarzelle mit A2-CdS als für die Zelle mit C1-CdS ( $J_{sc} = 20,68\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ). Abbildung 5.13 zeigt den Vergleich der Externen Quanteneffizienz dieser beiden Solarzellen.

Aus der integrierten Externen Quanteneffizienz kann ebenfalls die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  bestimmt werden (siehe Kapitel 3.6). Die aus der EQE bestimmten  $J_{sc}$  liegen mit  $21,3\ \text{mA}/\text{cm}^2$  für die Probe mit A2-CdS und  $20,9\ \text{mA}/\text{cm}^2$  für die Solarzelle mit C1 CdTe weniger weit auseinander als die  $J_{sc}$ , die mit IU-Kennlinienmessungen bestimmt wurden. Zwischen der Stromdichtebestimmung mit EQE und IU-Kennlinien gibt es einige Unterschiede. So wird bei der EQE nur der gemessene Bereich zwischen 370 nm und 930 nm zur Berechnung der Kurzschlussstromdichte herangezogen. Bei der Aufnahme von IU-Kennlinien mit einem Sonnensimulator kann jedoch auch Licht mit Wellenlängen unter

370 nm zum Photostrom beitragen. Dieser Beitrag sollte allerdings nur sehr klein sein und sich nur kaum für verschiedene CdTe-Solarzellen unterscheiden. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass für die  $J_{sc}$ -Berechnung aus der EQE das standardisierte AM1,5-Spektrum verwendet wurde. Das Spektrum des Sonnensimulators, das für die IU-Kennlinienmessung verwendet wurde entspricht aber nicht exakt dem AM1,5-Spektrum. Weisen zwei Proben eine deutlich unterschiedliche Form in der EQE auf, kann sich das abweichende Spektrum des Sonnensimulators unterschiedlich stark auf den Photostrom auswirken. Der wahrscheinlich größte Unterschied allerdings liegt in der unterschiedlichen Fläche. Bei der IU-Kennlinienmessung wird die ganze 4 mm x 4 mm-Zelle beleuchtet. Die Berechnung der Kurzschlussstromdichte wird daher davon beeinflusst, ob die durch das Kratzen strukturierte Zellgröße genau der angenommenen Zellfläche von 16 mm<sup>2</sup> entspricht. Für die EQE dagegen wird nur eine kleine Fläche von ca. 1-2 mm<sup>2</sup> beleuchtet. Die beleuchtete Fläche ist bei der EQE von der Fokussierung abhängig, die Anzahl der auftreffenden Photonen ist allerdings immer gleich. Der Fehler durch eine Defokussierung sollte daher kleiner sein, als der Fehler der bei der IU-Kennlinienmessung durch eine ungenaue Zellenfläche entsteht. Bei der EQE wirken sich aufgrund der geringen beleuchteten Fläche jedoch Inhomogenitäten der Zellen stärker auf das Ergebnis aus. Trotz dieser Unterschiede und Messungenauigkeiten ist es möglich die Quanteneffizienzmessungen der beiden Proben miteinander zu vergleichen. Qualitativ lässt sich dabei feststellen, dass die Solarzelle mit A2-CdS eine geringere EQE für Wellenlängen unter 500 nm zeigt, aber eine höhere EQE für Wellenlängen zwischen 500 und 800 nm. Diese Beobachtung spricht dafür, dass das A2-CdS auch nach der CdTe-Abscheidung und Aktivierung noch etwas dicker ist als das C1-CdS. Allerdings rekombinieren weniger Ladungsträger im CdTe auf der A2-CdS-Schicht als im CdTe auf der C1-CdS-Schicht. Möglicherweise wächst das CdTe auf dem langsam abgeschiedenen CdS in etwas größeren Körnern an der Grenzfläche auf. Oder es liegt an der Grenzfläche eine geringere Gitterverzerrung und damit eine geringere Defektkonzentration im CdTe vor, weil die CdS-Oberfläche etwas anders orientiert ist als bei der schnell abgeschiedenen CdS-Schicht.

---

## 5.2 Einfluss des TCO-Substrates

---

Um den Einfluss des TCO-Substrates auf das Wachstum der CSS-CdS-Schicht zu untersuchen, wurden drei verschiedene kommerzielle Substrate verwendet: TEC15 der Firma Pilkington und IS9 der Firma Asahi mit einer leitfähigen Schicht aus fluordotiertem Zinnoxid (FTO), sowie mit aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO) beschichtete Substrate der Firma Schott. Laut Herstellerangaben sind die beiden FTO-Substrate jeweils zusätzlich mit einer undotierten Zinnoxidschicht als Pufferschicht beschichtet. CdS-Schichten mit den Parametersätzen A2 (langsame Abscheidung), B2 (Standard-Abscheidung) und C1 (schnelle Abscheidung), siehe Tabelle 5.1, wurden auf allen drei Substraten präpariert. Die drei verschiedenen Substrate sowie die darauf präparierten CdS-Schichten wurden hinsichtlich ihrer Morphologie, Kristallstruktur und Textur, sowie optischer, chemischer und elektronischer Eigenschaften hin untersucht.

---

### 5.2.1 Morphologie und Textur der CdS-Schichten

---

Zunächst wird der Einfluss der Eigenschaften verschiedener SnO<sub>2</sub>-Substrate auf die Morphologie und Kristallstruktur der CdS-Schichten untersucht. Im zweiten Abschnitt werden die auf FTO-Substraten gewachsen CdS-Schichten den CdS-Schichten auf AZO gegenübergestellt.

---

#### Einfluss verschiedener SnO<sub>2</sub>-Substrate auf Morphologie und Textur der CdS-Schichten

---

Um zu untersuchen, wie sich die Eigenschaften des Zinnoxidsubstrates auf das Wachstum der CdS-Schicht auswirken, wurden zunächst die zwei verschiedenen kommerziellen FTO-Substrate, Asahi IS9

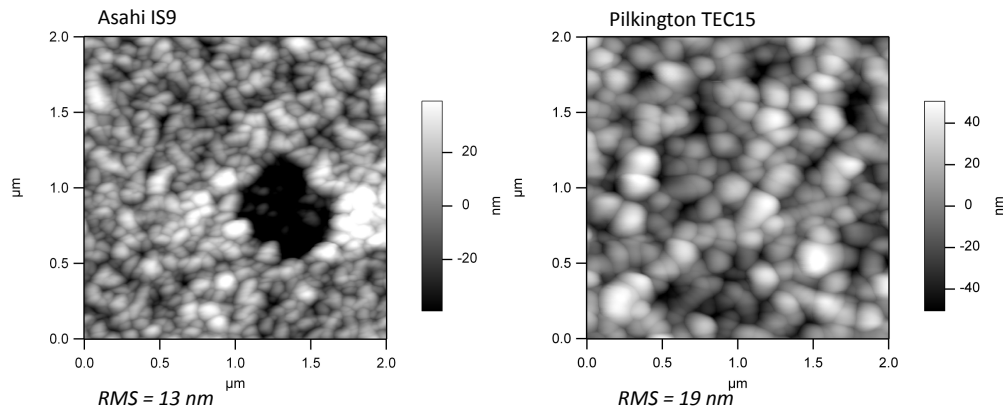


Abbildung 5.14: AFM-Aufnahmen und Rauigkeitswerte der verschiedenen verwendeten FTO-Substrate: Links, FTO-Substrat mit  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht IS9 der Firma Asahi. Rechts, FTO-Substrat mit  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht TEC15 der Firma Pilkington.

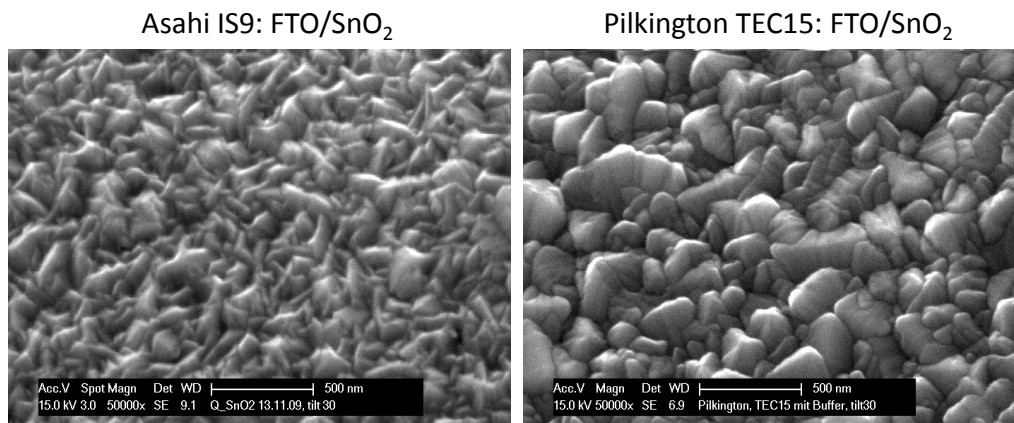


Abbildung 5.15: Sekundärelektronenbilder der verschiedenen verwendeten FTO-Substrate bei einem Verkippungswinkel von  $30^\circ$ . Links: FTO-Substrat mit  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht IS9 der Firma Asahi. Rechts: FTO-Substrat mit  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht TEC15 der Firma Pilkington.

und Pilkington TEC15, verwendet. Nach Herstellerangaben sind beide FTO-Substrate, zusätzlich mit einer undotierten, 70-100 nm dicken  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht beschichtet. In Abbildung 5.14 sind AFM-Aufnahmen dieser beiden FTO-Substrate gezeigt. Auffällig ist bei den FTO-Substraten von Asahi vor allem die an vielen Stellen zu erkennenden ca. 500 nm großen Löcher. AFM Linienscans zeigen, dass die Tiefe dieser Löcher mit ca. 70 nm etwa der Dicke der  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht entspricht. Dies lässt darauf schließen, dass die undotierte Pufferschicht bei den Asahi-Substraten nicht dicht ist, bzw. nicht überall haftet. Abgesehen von diesen Löchern weisen die Asahi-Substrate mit  $\text{RMS} = 13 \text{ nm}$  eine geringere Rauigkeit auf als die FTO-Substrate TEC15 der Firma Pilkington mit  $\text{RMS} = 19 \text{ nm}$ . Außer der Oberflächenrauigkeit und den Löchern in der  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht unterscheiden sich die beiden Substrate auch in der Kornform und Korngröße, wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.15 deutlich zeigen. So weisen die Substrate der Firma Asahi deutlich kleinere, länglichere Körner auf im Gegensatz zu den Substraten der Firma Pilkington mit größeren, globularen Körnern.

Auch die auf den verschiedenen Substraten abgeschiedenen CdS-Schichten wurden mit AFM und REM untersucht. Die AFM-Bilder und die aus AFM-Messungen bestimmten Rauigkeiten für die CdS-Schichten präpariert mit den Parametersätzen A2 (langsame Abscheidung), B2 (Standard Abschei-



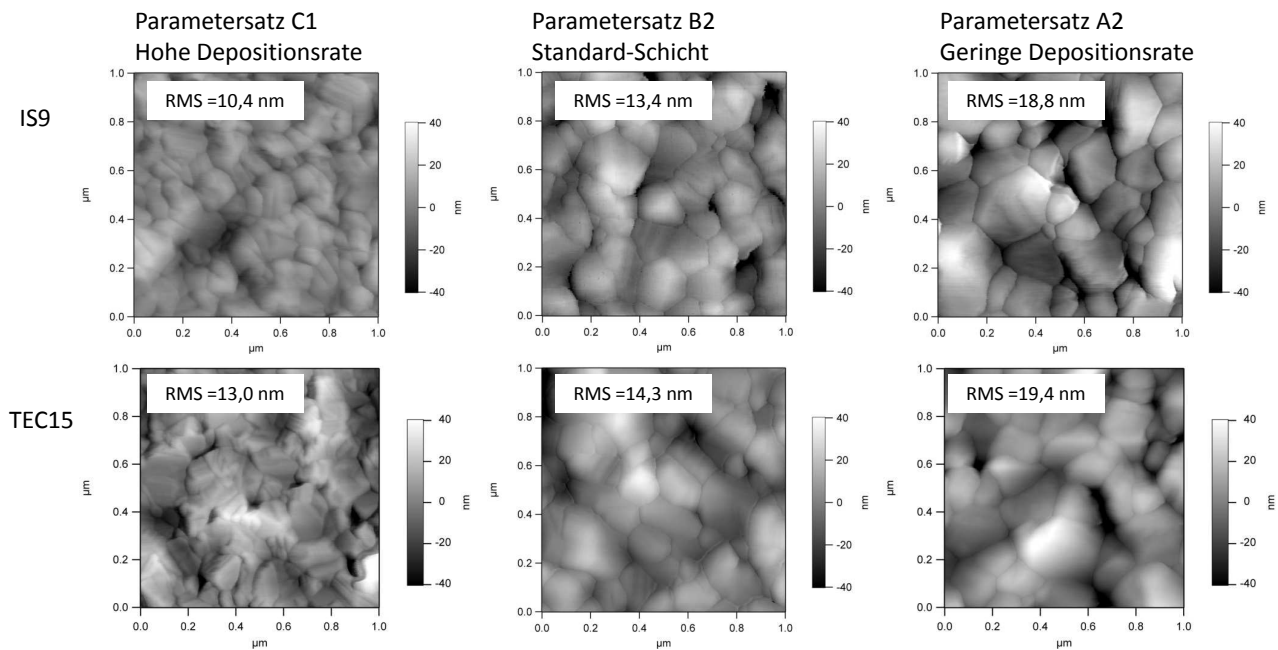


Abbildung 5.16: Rasterkraftmikroskopie-Bilder und dazugehörige Rauigkeitswerte der CdS-Schichten abgeschieden mit Parametersatz C1 (links), Parametersatz B2 (Mitte) und Parametersatz A2 (rechts) auf zwei verschiedenen kommerziellen FTO-Substraten, Asahi IS9 (oben) und Pilkington TEC15 (unten).

dung) und C1 (schnelle Abscheidung) auf beiden FTO-Substraten sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Korngrößen und Kornformen des CdS auf den beiden FTO-Substraten kaum unterscheiden. Lediglich eine mit  $\text{RMS} = 14,4 \text{ nm} - 18,8 \text{ nm}$  etwas geringere Rauigkeit auf dem ebenfalls glatteren Asahi IS9-Substrat gegenüber den Schichten auf TEC15 ( $\text{RMS} = 13,0 \text{ nm} - 19,4 \text{ nm}$ ) ist zu verzeichnen. Auch bei Betrachtung der Sekundärelektronenbilder in Abbildung 5.17 wird deutlich wie wenig die CdS-Kornform und Korngröße sowohl bei langsamer als auch bei schneller Abscheidung vom FTO-Substrat beeinflusst werden.

Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (Abbildung 5.18) in  $\theta/2\theta$ -Geometrie konnte für beide FTO-Substrate tetragonales  $\text{SnO}_2$  der Raumgruppe  $P42_1/\text{mmn}$  identifiziert werden. Dabei weisen die Asahi IS9 Substrate eine deutliche Vorzugsorientierung in  $\langle 200 \rangle$ -Richtung auf, während die Pilkington TEC15 Substrate neben dem 200-Reflex vor allem auch die Reflexe 110, 101, 211 und 310 zeigen.

Auch die CdS-Schichten auf den verschiedenen Substraten wurden mit Röntgenbeugung untersucht. Bei den Schichten auf FTO ergab sich das Problem, dass der 110-Reflex des  $\text{SnO}_2$  mit dem 0002-Reflex des CdS überlappt. Deshalb wurden für die Diffraktogramme der CdS-Schichten auf FTO wie in Abschnitt 5.1.1 Differenz-Diffraktogramme berechnet, die nur noch die Reflexe der CdS-Schicht enthalten. Abbildung 5.19 zeigt exemplarisch die Differenz-Diffraktogramme der CdS-Schichten die mit Parametersatz C1 auf die FTO-Substrate IS9 der Firma Asahi und TEC15 der Firma Pilkington abgeschieden wurden.

Alle CdS-Schichten, die auf den verschiedenen FTO-Substraten gewachsen wurden, zeigen ähnliche Diffraktogramme. Das CdS ist ausschließlich in der hexagonalen Kristallstruktur aufgewachsen und zeigt keine statistische Orientierung der Körner, aber eine gemischte Textur bei der die Reflexe 0002,  $10\bar{1}1$ ,  $10\bar{1}2$ ,  $10\bar{1}3$ ,  $11\bar{2}2$ ,  $11\bar{2}4$  und  $10\bar{1}5$  beobachtet werden können. Einziger Unterschied ist die etwas stärkere Vorzugsorientierung in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung bei den CdS-Schichten auf Asahi IS9 verglichen mit den CdS-Schichten auf Pilkington TEC15. Dies lässt darauf schließen dass eine starke  $\langle 200 \rangle$ -Textur

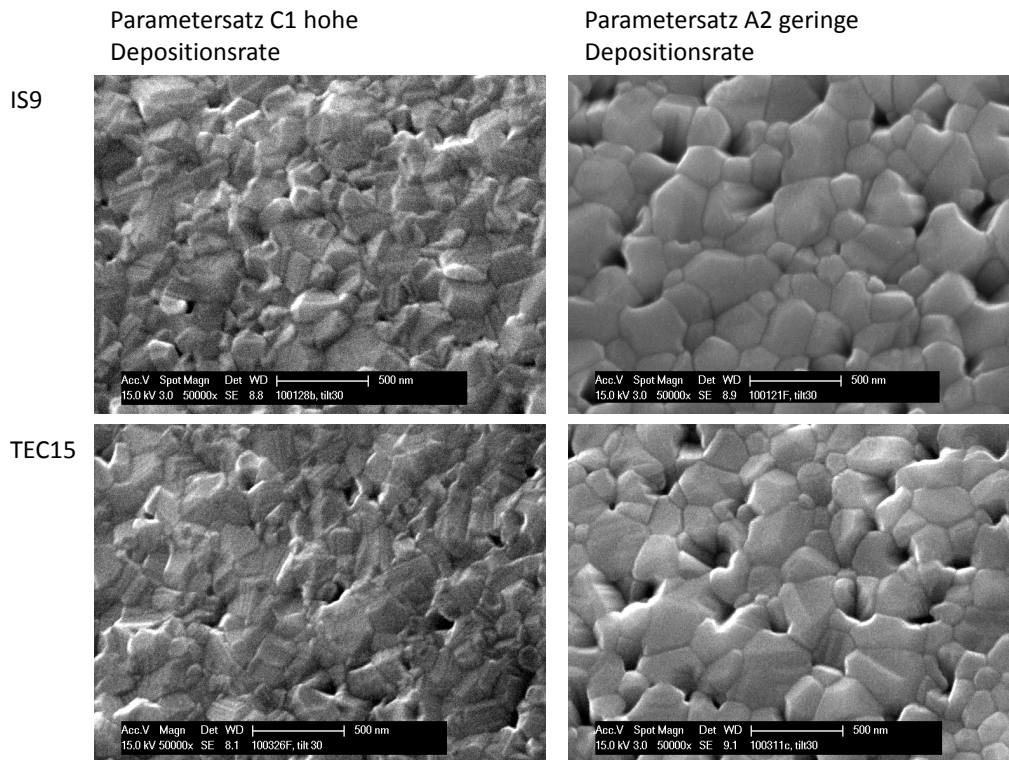


Abbildung 5.17: Sekundärelektronen-Bilder von CdS-Schichten abgeschieden mit Parametersatz C1 (links), und Parametersatz A2 (rechts) auf zwei verschiedenen kommerziellen FTO-Substraten, Asahi IS9 (oben) und Pilkington TEC15 (unten).

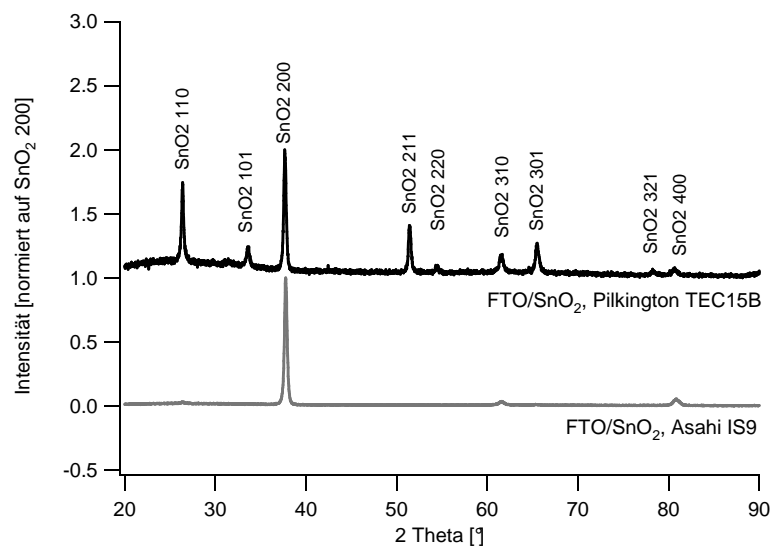


Abbildung 5.18: Röntgendiffraktogramme der beiden FTO-Substrate aufgenommen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Unten: Asahi IS9. Oben: Pilkington TEC15

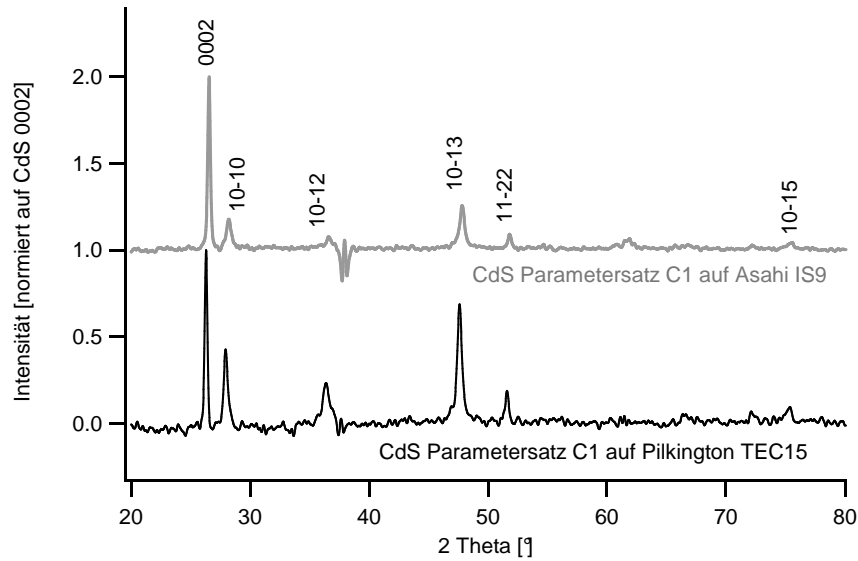


Abbildung 5.19: Differenz-Diffraktogramme der CdS-Schichten die mit Parametersatz C1 auf die FTO-Substrate IS9 der Firma Asahi und TEC15 der Firma Pilkington abgeschieden wurden. Die Diffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung gemessen.

des SnO<sub>2</sub>-Substrats das CdS-Wachstum in  $\langle 0001 \rangle$ -Orientierung fördert. Eine starke Abhängigkeit ist jedoch nicht zu erkennen.

Um zu untersuchen, ob die Vorzugsorientierung tatsächlich so wenig von den Eigenschaften des SnO<sub>2</sub>-Substrates abhängt, wurden mittels Sputterdeposition SnO<sub>2</sub>-Schichten gezielt bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken auf Glas aufgebracht und als Substrat für das CdS-Wachstum verwendet. Wie von C. Körber [153] gezeigt wurde, ändert sich die Vorzugsorientierung gesputterter SnO<sub>2</sub>:Sb-Schichten mit dem Sauerstoffanteil im Sputtergas aufgrund unterschiedlicher Stabilitäten der beteiligten Oberflächen in Abhängigkeit vom chemischen Potential des Sauerstoffs. Daher wurden Zinnoxidschichten mit reinem Argon als Sputtergas (SnO<sub>2</sub>-red), sowie mit 13 % Sauerstoff im Sputtergas (SnO<sub>2</sub>-ox) präpariert. Beides wurde sowohl bei Raumtemperatur (RT) als auch bei 400 °C Substrattemperatur getestet. Alle SnO<sub>2</sub>-Schichten wurden eine Stunde gesputtert. Wurde als Sputtergas reines Argon verwendet, ergab sich eine höhere Sputterrate von 140-160 nm/h als bei Verwendung von Sputtergas mit einem Sauerstoffanteil von 13 %. Mit diesem gemischten Sputtergas ergab sich eine Rate von 80-100 nm/h. Die Röntgendiffraktogramme dieser gesputterten SnO<sub>2</sub>-Substrate sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

Die Röntgendiffraktogramme der SnO<sub>2</sub>-Schichten die bei Raumtemperatur gesputtert wurden zeigen keine deutlichen Reflexe, lediglich der 110 und der 211-Reflex ist zu erahnen. Bei einer kristallinen Schicht mit einer Schichtdicke von (90-140) nm müssten deutliche Reflexe auftreten. Es ist daher davon auszugehen, dass das SnO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur weitgehend amorph aufwächst. Werden die Schichten bei 400 °C gesputtert, wird eine höhere Kristallinität erreicht und im Röntgendiffraktogramm sind deutliche Reflexe zu erkennen unabhängig davon ob mit reinem Argon oder mit 13 % Sauerstoff im Sputtergas gesputtert wurde. Die beiden Schichten weisen jedoch eine unterschiedliche Textur auf. Wird mit reinem Argon gesputtert, wächst das SnO<sub>2</sub> mit einer gemischten Textur in  $\langle 200 \rangle$ - und  $\langle 211 \rangle$ -Richtung auf. Die mit 13 % Sauerstoff im Sputtergas hergestellte Schicht zeigt eine Vorzugsorientierung in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Diese  $\langle 110 \rangle$ -Textur für die Schichten, die unter oxidierenden Bedingungen gesputtert wurden, wurde von C. Körber [153] auch bei SnO<sub>2</sub>:Sb beobachtet. Wurde mit reinem Ar gesputtert zeigten die SnO<sub>2</sub>:Sb-Schichten jedoch eine deutliche Textur in  $\langle 101 \rangle$ - und  $\langle 112 \rangle$ -Orientierung. Ein erhöhter 211 Reflex wie in Abbildung 5.20 für die mit 100 % Ar gesputterten SnO<sub>2</sub>-Schichten wurde bei C. Körber [153] für SnO<sub>2</sub>:Sb-Schichten beobachtet, die mit einem Sauerstoffanteil von 2 % gesputtert wurden. Der Unterschied zwischen diesen Messungen könnte sowohl mit der Sb-Dotierung der Schicht-

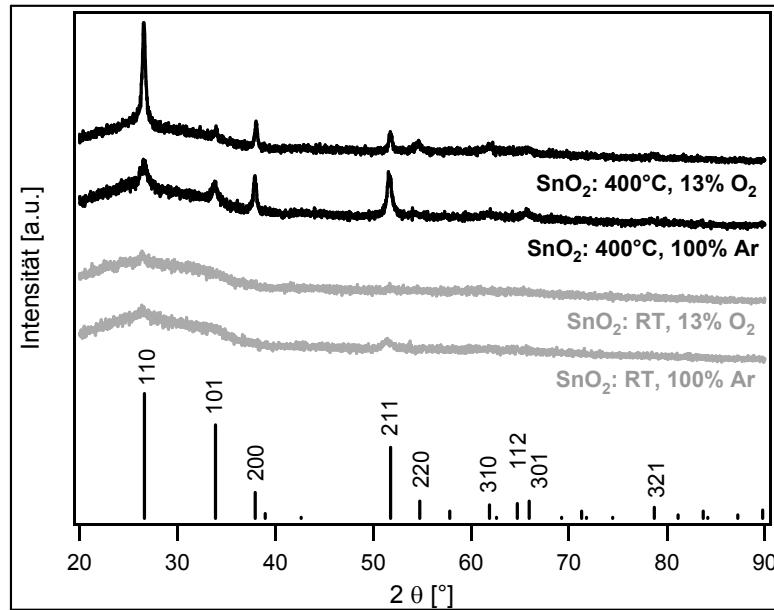


Abbildung 5.20: Röntgendiffraktogramme der mit verschiedenen Sauerstoffanteilen im Prozessgas und bei verschiedenen Probertemperaturen gesputterten SnO<sub>2</sub>-Schichten. Die Diffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung gemessen.

ten von C. Körber, als auch mit einem unterschiedlichen Gesamtdruck und einer unterschiedlichen Zusammensetzung des Restgases in der Sputterkammer zusammenhängen.

Die verschiedenen gesputterten SnO<sub>2</sub>-Schichten wurden als Substrate für die Abscheidung von CdS-Schichten mittels CSS verwendet. Auch von den CdS-Schichten wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Um ausschließlich die Reflexe der CdS-Schicht zu vergleichen, wurden - wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben - Differenzdiffraktogramme aus den Diffraktogrammen der reinen SnO<sub>2</sub>-Schichten und der SnO<sub>2</sub>/CdS-Proben berechnet. Diese Differenzdiffraktogramme sind in Abbildung 5.21 für C1-CdS (hohe Depositionsrate, links) und A2-CdS (geringe Depositionsrate, rechts) dargestellt. Zum Vergleich sind zusätzlich Differenzdiffraktogramme der jeweiligen CdS-Schichten auf dem kommerziellen TEC15-Substrat dargestellt.

Auffällig ist, dass die CdS-Schichten auf den gesputterten SnO<sub>2</sub>-Schichten alle eine deutlichere Vorzugsorientierung in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung aufweisen, als die vergleichbaren Schichten auf dem kommerziellen TEC15-Substrat. Der Vergleich der CdS-Schichten auf den verschiedenen gesputterten SnO<sub>2</sub>-Substraten zeigt, dass es entgegen der Erwartung keinen Unterschied macht, ob das CdS auf einem amorphen (bei RT gesputterten) oder kristallinen (bei 400 °C gesputterten) SnO<sub>2</sub>-Substrat aufwächst. Einen deutlicheren Einfluss auf das CdS-Wachstum übt der Sauerstoffanteil im Sputtergas bei der Herstellung des SnO<sub>2</sub>-Substrates aus. Besonders bei den CdS-Schichten, die mit Parametersatz A2 (geringe Depositionsrate) hergestellt wurden, ist dieser Einfluss zu erkennen unabhängig davon, ob das SnO<sub>2</sub> bei RT oder 400 °C gesputtert wurde. Die CdS-Schichten auf SnO<sub>2</sub>-ox weisen eine sehr starke Textur in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung auf. Bei den Diffraktogrammen der A2-CdS-Schichten auf SnO<sub>2</sub>-red sind die Reflexe 10 $\bar{1}$ 3 und 10 $\bar{1}$ 5 deutlich vergrößert gegenüber den Diffraktogrammen der A2-CdS-Schichten auf SnO<sub>2</sub>-ox. Bei den C1-CdS-Schichten wird auf allen gesputterten SnO<sub>2</sub>-Substraten hauptsächlich der Reflex 0002 und 10 $\bar{1}$ 5 beobachtet.

Der fehlende Einfluss der Kristallinität der SnO<sub>2</sub>-Schichten auf das CdS-Wachstum legt die Vermutung nahe, dass das SnO<sub>2</sub> während der Aufheizphase für die CdS-Abscheidung nachkristallisiert. Dies wurde allerdings mit XRD-Messungen an entsprechend ausgeheizten SnO<sub>2</sub>-Schichten ausgeschlossen. Ein nachträgliches Heizen der amorphen SnO<sub>2</sub>-Schichten auf 520 °C entsprechend der A2-CdS-Abscheidung führt zu keiner erhöhten Kristallinität der Schicht. Das unterschiedliche Wachstum der

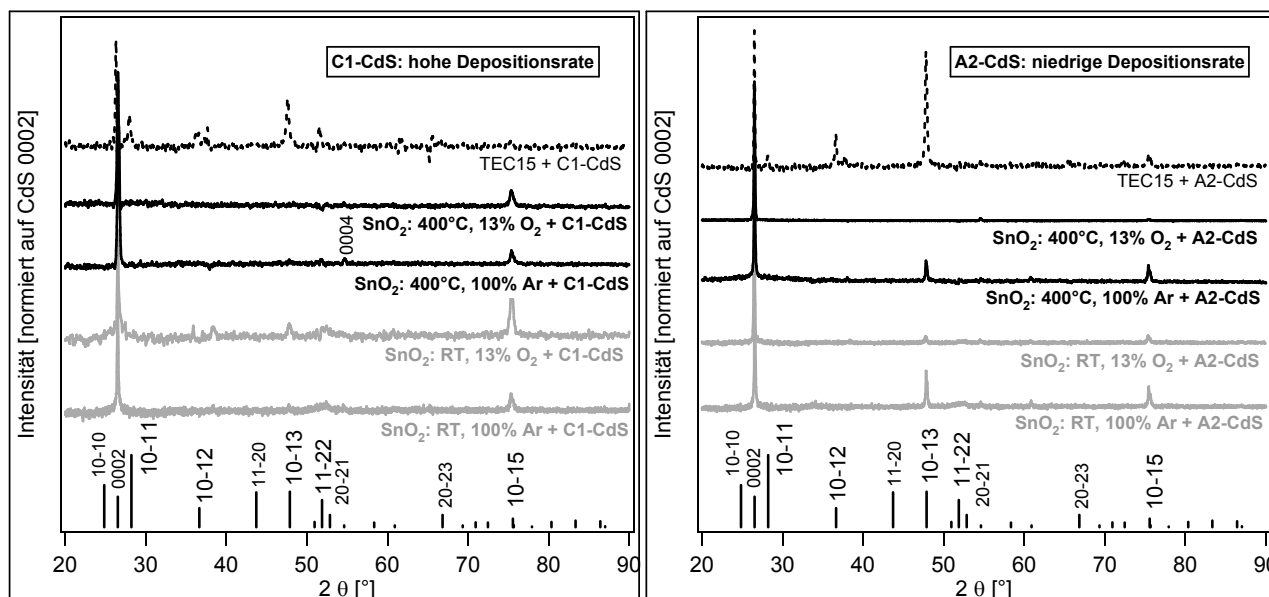


Abbildung 5.21: Röntgendiffraktogramme der CdS-Schichten auf den unterschiedlichen gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Schichten. Links: CdS-Schichten die mit den Prozessparametern C1 abgeschieden wurden. Rechts: CdS-Schichten, die mit Parametersatz A2 abgeschieden wurden. Im Vergleich zu den CdS-Schichten auf den verschiedenen gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Schichten sind Diffraktogramme der jeweiligen CdS-Schichten auf dem TEC15-Substrat dargestellt. Alle Diffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung gemessen.

A2-CdS-Schichten auf  $\text{SnO}_2$ -ox und  $\text{SnO}_2$ -red wiederum spricht dafür, dass die Oberfläche der  $\text{SnO}_2$ -Schicht unabhängig von deren Kristallinität von der Zusammensetzung des Sputtergases beeinflusst wird. Auch nach dem Heizen der  $\text{SnO}_2$ -Schichten auf  $520^\circ\text{C}$  im Vakuum scheint der Unterschied in den Oberflächen der  $\text{SnO}_2$ -ox- und  $\text{SnO}_2$ -red-Schichten erhalten zu bleiben und das Wachstum der CdS-Schicht zu beeinflussen.

Die Wachstumsrate der CdS-Abscheidung könnte ebenfalls davon abhängig sein, ob auf eine oxidierte oder reduzierte  $\text{SnO}_2$ -Oberfläche abgeschieden wird. Die Schichtdicken der  $\text{SnO}_2$ -Schichten, die bei  $400^\circ\text{C}$  gesputtert wurden, sowie der  $\text{SnO}_2$ +CdS-Schichten wurden daher bestimmt. In Tabelle 5.2 zusammengefasst sind die Schichtdicken dieser  $\text{SnO}_2$ -Schichten sowie der CdS-Schichten auf den gesputterten Substraten, als Differenz von Gesamtdicke und  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke. Da die CdS-Schichtdicke bei gleichen Parametern auch mit dem Füllstand des Tiegels variieren kann, sind bei den CdS-Dicken zum Vergleich die Schichtdicken von entsprechenden CdS-Schichten auf TEC15, die bei gleichem Füllstand hergestellt wurden, mit aufgeführt.

Die CdS-Schichtdicken unterscheiden sich auf  $\text{SnO}_2$ -ox und  $\text{SnO}_2$ -red nur wenig. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist kein Einfluss der Zusammensetzung des Sputtergases bei der Herstellung des  $\text{SnO}_2$ -Substrates auf die CdS-Wachstumsrate zu erkennen. Vor allem bei A2-CdS ist allerdings auf allen gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Substraten eine geringere CdS-Rate zu beobachten als auf dem kommerziellen TEC15-Substrat. Dieser Unterschied könnte sowohl auf die höhere Rauigkeit der TEC15-Substrate als auch auf evt. Verunreinigungen an der Oberfläche zurückzuführen sein.

Die CdS-Schichten auf den verschiedenen gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Schichten wurden zusätzlich zu den Schichtdicken- und XRD-Messungen auch mit REM untersucht. In Abbildung 5.22 sind beispielhaft REM-Bilder von C1-CdS-Schichten auf TEC15, auf  $\text{SnO}_2$ -red und  $\text{SnO}_2$ -ox gezeigt. Die  $\text{SnO}_2$ -Schichten wurden in diesem Fall bei RT gesputtert. Die Oberflächenmorphologie der CdS-Schicht ist auf allen drei Substraten ähnlich. Auf den gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Schichten scheinen die CdS-Schichten jedoch weniger

Tabelle 5.2: Schichtdicken der gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Schichten und der CdS-Schichten auf den gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Substraten sowie zum Vergleich auf TEC15. Alle  $\text{SnO}_2$ -Schichten wurden bei  $400^\circ\text{C}$  und  $p = 5 \cdot 10^{-3}$  bar in 1 h gesputtert. Für die  $\text{SnO}_2$ -red-Schichten wurde als Sputtergas 100 % Argon, für die  $\text{SnO}_2$ -ox-Schichten ein Ar/ $\text{O}_2$ -Gasgemisch mit 13 % Sauerstoff verwendet. Die CdS-Schichten wurden mit CSS nach den in Tabelle 5.1 beschriebenen Parametersätzen hergestellt.

$\text{SnO}_2$ -Schicht	CdS-Schicht	$\text{SnO}_2$ -Schichtdicke
$\text{SnO}_2$ -red	-	$\approx 160$ nm
$\text{SnO}_2$ -ox	-	$\approx 100$ nm
$\text{SnO}_2$ -Schicht	CdS-Schicht	CdS-Schichtdicke
$\text{SnO}_2$ -red	A2-CdS	$\approx (90-170)$ nm
$\text{SnO}_2$ -ox	A2-CdS	$\approx (110-120)$ nm
TEC15	A2-CdS	$\approx (170-220)$ nm
$\text{SnO}_2$ -red	C1-CdS	$\approx (130-140)$ nm
$\text{SnO}_2$ -ox	C1-CdS	$\approx (130-140)$ nm
TEC15	C1-CdS	$\approx (130-165)$ nm

Löcher aufzuweisen, als auf dem kommerziellen TEC15-Substrat. Gleiches gilt auch für die hier nicht gezeigten A2-CdS-Schichten, B2-CdS-Schichten und  $340^\circ\text{C}$ -CdS-Schichten.

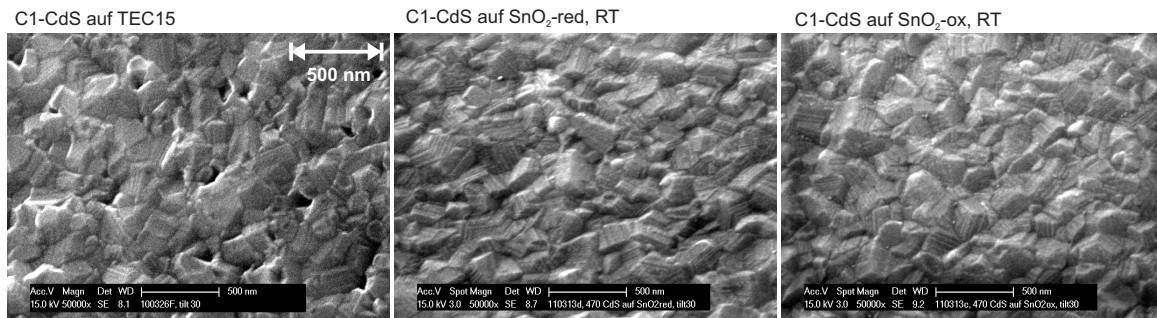


Abbildung 5.22: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von C1-CdS-Schichten auf unterschiedlichen gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Schichten und TEC15. Kornform und Korngröße ist auf allen drei Substraten ähnlich, die CdS-Schichten auf den gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Substraten scheinen jedoch weniger Löcher aufzuweisen als auf dem kommerziellen TEC15-Substrat.

Die Eigenschaften der verschiedenen kommerziellen Zinnoxidsubstrate beeinflussen das CdS-Wachstum nur wenig. Auf gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Substraten wird allerdings eine stärkere Vorzugsorientierung in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung beobachtet. Steht beim Wachstum der CdS-Schicht ausreichend Energie (Substrattemperatur) und Zeit (geringe Depositionsrate) wie bei Parametersatz A2 zu Verfügung, wird die Textur der CdS-Schicht zusätzlich leicht davon beeinflusst, ob das  $\text{SnO}_2$ -Substrat eine oxidierte oder reduzierte Oberfläche aufweist. Weiter wird beobachtet, dass das CdS auf den gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Substraten langsamer aufwächst als auf dem kommerziellen TEC15-Substrat. Grund hierfür könnte die höhere Rauigkeit des TEC15-Substrates im Vergleich zu den gesputterten Substraten sein. Form und Größe der CdS-Körner wiederum ändern sich mit den verschiedenen  $\text{SnO}_2$ -Substraten nur wenig. Eine stärkere Kontrolle des CdS-Wachstums durch das  $\text{SnO}_2$ -Substrat ist vermutlich aufgrund der großen Gitterfehlانpassung und den unterschiedlichen Kristallsymmetrien von  $\text{SnO}_2$  und CdS nicht möglich. Die CdS-Eigenschaften werden somit hauptsächlich von der Substrattemperatur und der Depositionsrate der CdS-Abscheidung beeinflusst.

Als alternatives Frontkontaktmaterial für FTO und ITO in CdTe-Dünnschichtsolarzellen wird aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) diskutiert [20, 21]. In diesem Abschnitt wurden die Auswirkungen der Verwendung von AZO als Substratmaterial anstatt FTO auf das CdS-Wachstum untersucht. Dafür wurde ein mit AZO beschichtetes Glassubstrat der Firma Schott verwendet. Die AZO-Schicht wurde mittels Sputtern hergestellt. In Abbildung 5.23 sind AFM Aufnahmen dieses AZO-Substrates den AFM-Aufnahmen des FTO-Substrates TEC15 der Firma Pilkington gegenübergestellt. Sekundärelektronenbilder der gleichen Substrate sind in Abbildung 5.24 gezeigt.

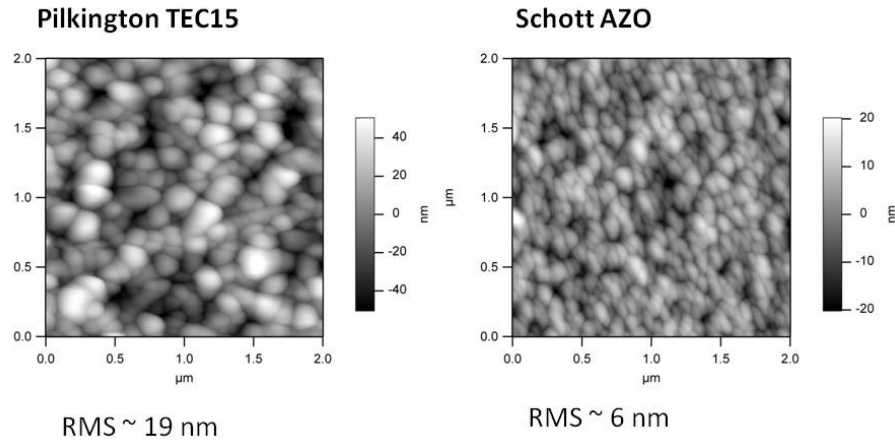


Abbildung 5.23: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen und Rauigkeitswerte des FTO-Substrates TEC15 der Firma Pilkington (links) und des AZO-Substrates der Firma Schott (rechts). Das AZO-Substrat zeigt eine deutlich glattere Oberfläche als das FTO-Substrat TEC15.

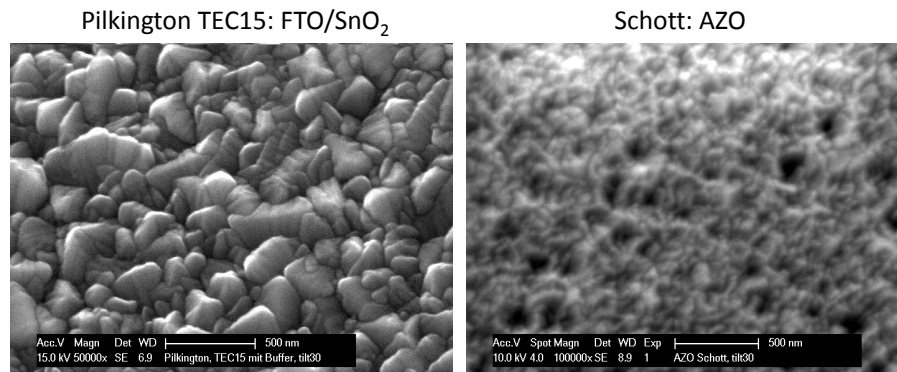


Abbildung 5.24: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen unter einem Verkipfungswinkel von 30 ° des FTO-Substrates TEC15 der Firma Pilkington (links) und des AZO-Substrates der Firma Schott (rechts). Die Oberflächenmorphologien der beiden Substrate unterscheiden sich deutlich.

Das AZO-Substrat weist im Gegensatz zu dem FTO-Substrat wesentlich kleinere Körner und mit einer Rauigkeit von  $RMS = 6 \text{ nm}$  eine deutlich glattere Oberfläche auf. Ferner kann mithilfe des Röntgendiffraktogramms der AZO-Schicht in Abbildung 5.25 gezeigt werden, dass das Zinkoxid nicht wie das Zinnoxid in einer tetragonalen Kristallstruktur, sondern einer hexagonalen Kristallstruktur der Raumgruppe P63mc aufwächst, also in der gleichen Raumgruppe kristallisiert wie das CdS. Aus dem Diffraktogramm geht weiter hervor, dass das gesputterte Zinkoxid der Firma Schott eine ausgepräg-

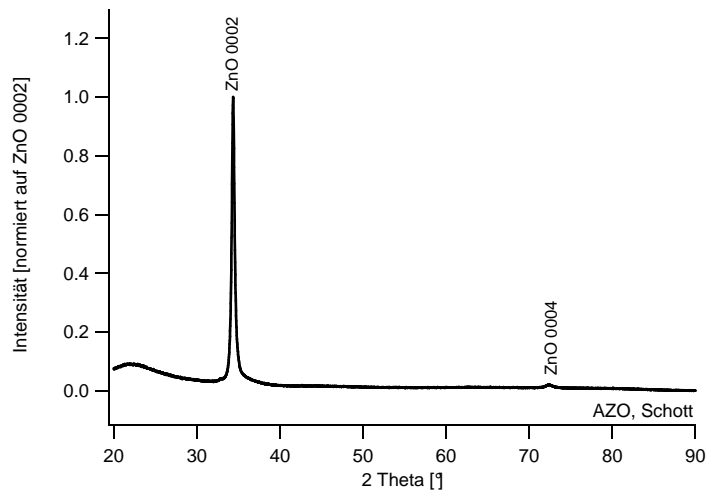


Abbildung 5.25: Röntgendiffraktogramm des verwendeten AZO-Substrates der Firma Schott. Es wurde in  $\theta/2\theta$ -Geometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung gemessen. Das AZO kristallisiert in der Raumgruppe P63mc und die Schicht weist eine ausgeprägte Fasertextur in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung auf.

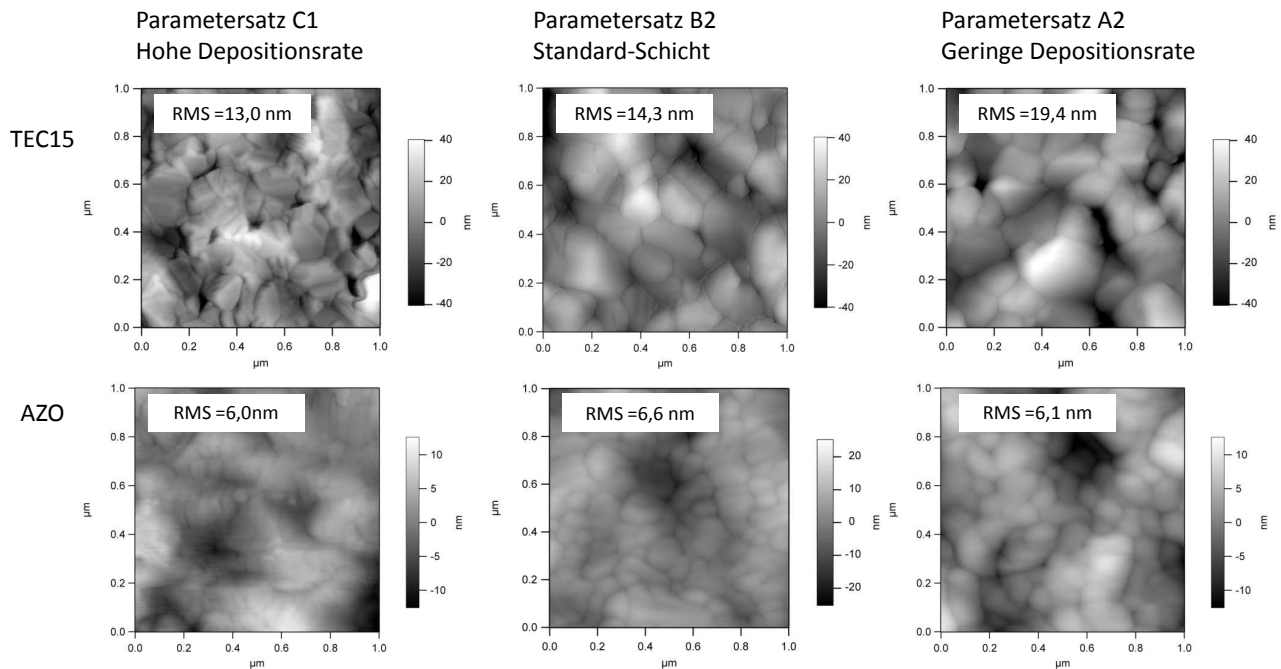


Abbildung 5.26: Rasterkraftmikroskopie-Bilder und dazugehörige Rauigkeitswerte der CdS-Schichten abgeschieden mit Parametersatz C1 (links), Parametersatz B2 (Mitte) und Parametersatz A2 (rechts) auf zwei verschiedenen Substratmaterialien: FTO-Substrat TEC15 der Firma Pilkington (oben) und AZO-Substrat der Firma Schott (unten). Alle CdS-Schichten auf AZO-Substraten weisen eine geringere Korngröße und Rauigkeit auf als die CdS-Schichten auf TEC15.



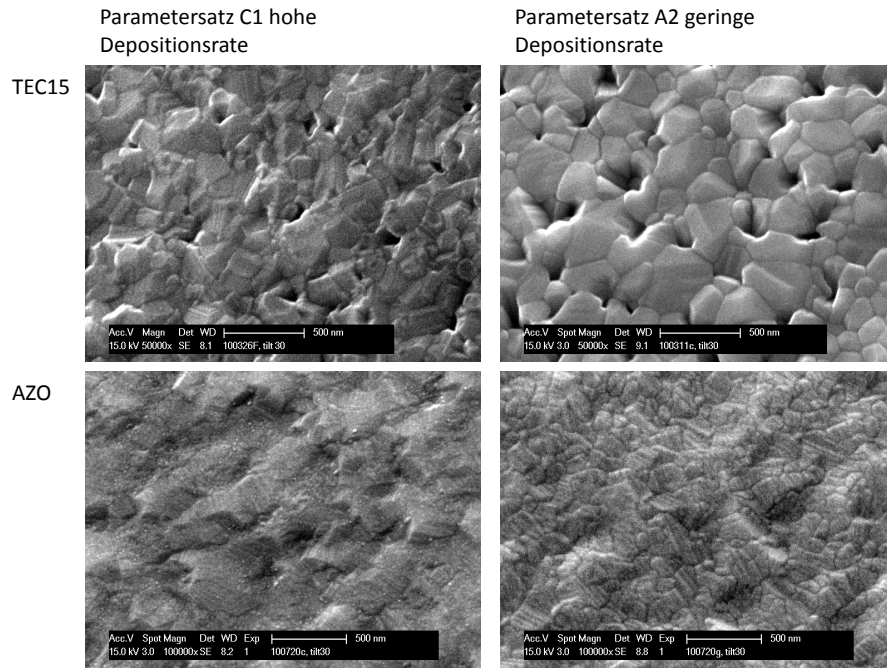


Abbildung 5.27: Rasterelektronenmikroskopie-Bilder der CdS-Schichten abgeschieden mit Parametersatz C1 (links), und Parametersatz A2 (rechts) auf zwei verschiedenen Substratmaterialien: FTO-Substrat TEC15 der Firma Pilkington (oben) und AZO-Substrat der Firma Schott (unten).

te Fasertextur in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung aufweist. Diese Vorzugsorientierung von gesputtertem Zinkoxid auf Glas wurde in der Literatur ebenfalls beobachtet [154, 155, 156].

Im vorangegangenen Abschnitt wurde keine sehr deutliche Abhängigkeit der CdS-Eigenschaften von den Eigenschaften des FTO-Substrates festgestellt. Ein deutlicher Einfluss des Substratmaterials kann jedoch beobachtet werden, vergleicht man die CdS-Schichten, die auf FTO und auf AZO abgeschieden wurden. Wie den AFM-Messungen in Abbildung 5.26 zu entnehmen ist, zeigen die CdS-Schichten mit  $RMS = 6,1 - 6,6 \text{ nm}$  nicht nur eine deutlich geringere Rauigkeit als die CdS-Schichten auf FTO, die Rauigkeit der Schichten auf AZO scheint auch weniger von der Depositionsrate und Substrattemperatur beeinflusst. Weiter werden für die CdS-Schichten auf AZO deutlich kleinere Korndurchmesser beobachtet als auf FTO. Bei Verwendung einer hohen Depositionsrate für die CdS-Abscheidung sind im Sekundärelektronen-Bild (Abbildung 5.27) gar keine Korngrenzen auszumachen. Generell erscheinen die CdS-Schichten auf AZO deutlich glatter und dichter als die CdS-Schichten auf FTO.

Um zu untersuchen, ob die CdS-Schichten auf dem AZO-Substrat auch nach der CdTe-Abscheidung und der Aktivierung noch homogen und dicht sind, wurden Querschnitte von Proben mit CdS- und CdTe-Schichten sowie von Solarzellen auf AZO präpariert. In Abbildung 5.28 sind REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast der CdS-Schichten dieser Proben-Querschnitte gezeigt. Nach der CdTe-Abscheidung sind sowohl die CdS-Schichten auf TEC15 als auch die CdS-Schichten auf AZO noch dicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass die CdS-Schichten auf FTO eine höhere Rauigkeit aufweisen, als die Schichten auf AZO. Dieser Unterschied ist durch die schon unterschiedlichen Rauigkeiten der beiden Substrate verursacht. Die Aktivierung führt bei den CdS-Schichten auf FTO dazu, dass einige Körner stark wachsen, andere dagegen kleiner werden, oder sich ganz auflösen. Das Ergebnis ist eine sehr inhomogene, löchrige CdS-Schicht. Auf den AZO-Substraten kommt es während der Aktivierung zu keiner sichtbaren Kornvergrößerung oder Inselbildung im CdS. Die CdS-Schicht wird nur wenig rauer und bleibt dicht. Allerdings wird eine Delamination oder Auflösung des AZO-Substrates an der Grenzfläche zum CdS beobachtet. Der Grund für diese unterschiedlichen Veränderungen der CdS-Schichten während der Aktivierung auf

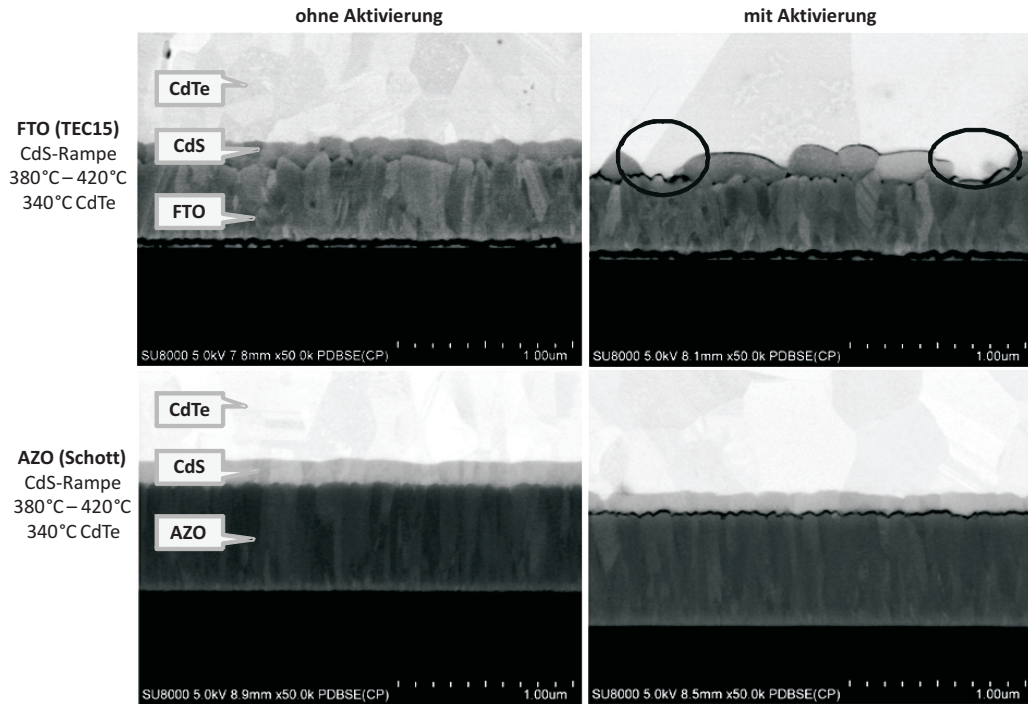


Abbildung 5.28: REM-Aufnahmen im Channeling-Kontrast der CdS-Schichten in Querschnitten von jeweils einer aktivierten (rechts) und einer unaktivierten Probe (links). Die Bilder oben sind von Proben auf dem FTO-Substrat TEC15 die Bilder unten von Proben auf dem AZO-Substrat von Schott. Bei allen Proben wurde die CdS-Schicht mit einer ansteigenden Substrattemperatur von (380-420) °C und einer Tiegeltemperatur von 630 °C in 2 min10s mit CSS abgeschieden. Die CdTe-Schicht wurde bei allen Proben mit Standard-Parametern abgeschieden ( $T_{sub} = 520$  °C). Aktiviert wurde bei 380 °C für 25 min an Luft.

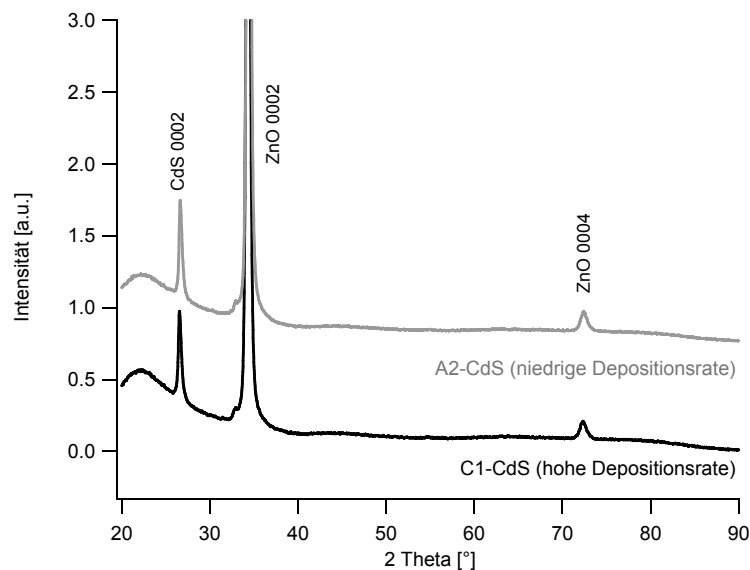


Abbildung 5.29: Röntgendiffraktogramme von C1- (hohe Depositionsrate) und A2-CdS-Schichten (niedrige Depositionsrate) auf dem AZO-Substrat der Firma Schott. Die Diffraktogramme wurden in  $\theta/2\theta$ -Geometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung gemessen.

den verschiedenen Substraten muss nicht in den verschiedenen Frontkontakt-Materialien liegen, sondern könnte auch durch die unterschiedlichen verwendeten Glassorten bedingt sein. Die FTO-Kontakte von Pilkington sind auf Natronkalk-Gläser, die AZO-Schichten von Schott dagegen auf Borosilikat-Gläser, mit einem geringeren Natriumgehalt, aufgebracht. Im Vergleich mit den Beobachtungen von L. Kranz zum Einfluss von Natrium auf die Rekristallisation [148] in CdTe-Dünnschichtsolarzellen, können die verstärkte Interdiffusion an der CdS-CdTe-Grenzfläche, sowie die Bildung von Löchern in der CdS-Schicht bei den Proben auf FTO-Substraten auch als Folge stärkerer Na-Diffusion aus dem Glas interpretiert werden.

Auch die kristallographischen Eigenschaften der CdS-Schichten werden durch die Verwendung von Zinkoxid anstatt Zinnoxid als Substratmaterial beeinflusst. Röntgendiffraktogramme der CdS-Schichten auf AZO (Abbildung 5.29 zeigen, dass diese Schichten zwar wie die Schichten auf FTO die hexagonale Kristallstruktur von CdS aufweisen, doch ist zu erkennen, dass das CdS auf den in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung orientierten AZO-Substraten unabhängig von den Präparationsbedingungen mit einer starken Fasertextur in  $\langle 0001 \rangle$ -Orientierung aufwächst. Dies zeigt deutlich, dass das Wachstum der CdS-Schicht vom Substrat beeinflusst werden kann, sofern das Substratmaterial eine ähnliche Kristallstruktur wie das CdS besitzt.

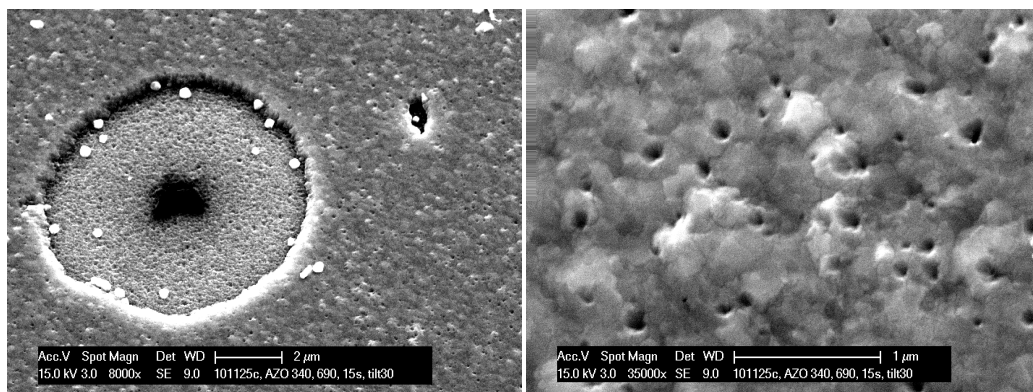


Abbildung 5.30: REM-Bilder einer 340°C-CdS-Schicht auf schlecht gereinigtem AZO-Substrat. Durch Verunreinigungen der AZO-Oberfläche kommt es stellenweise zu schlechter Haftung des CdS.

Probleme bei der Verwendung von AZO als Frontkontaktmaterial für CdTe-Dünnschichtsolarzellen könnte die geringe thermische und chemische Stabilität des Zinkoxids verursachen. Da Verschlechterungen der elektrischen Leitfähigkeit durch Tempern von AZO-Schichten vor allem bei Temperschritten an Luft beobachtet wurden, ist davon auszugehen, dass die CdS-Deposition im Vakuum, vor allem bei niedrigen Substrattemperaturen, nicht als kritischer Prozessschritt anzusehen ist. Die Auswirkungen der geringen Temperaturstabilität von AZO wird in Kapitel 7.3 genauer diskutiert. Die geringe chemische Stabilität der AZO-Substrate, stellt allerdings schon bei der Vorbereitung der Substrate für die CdS-Abscheidung ein Problem dar. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, werden die Substrate zunächst im Ultraschallbad in einer Seifenlösung gereinigt. Bei den AZO-Substraten führt dieser Reinigungsschritt zu einer Zerstörung der leitfähigen Schicht. Wird der Reinigungsschritt in der Seifenlösung ausgelassen, verbleiben häufig organische Verunreinigungen auf der Probenoberfläche zurück. Besonders bei CdS-Abscheidungen bei geringer Substrattemperatur können diese Verunreinigungen zu stellenweise schlechter Haftung des CdS auf dem Substrat führen, da die Verunreinigungen nicht wie bei der Verwendung höherer Substrattemperaturen durch das Heizen entfernt werden. Das Ergebnis sind löchrige CdS-Schichten bei denen das CdS stellenweise ganz fehlt. In Abbildung 5.30 sind REM-Bilder einer solchen 340 °C-CdS-Schicht auf nicht vollständig gereinigtem AZO-Substrat gezeigt.

---

## 5.2.2 Optische Transmission

---

Es wurden Transmissionsmessungen an den drei verwendeten TCO-Substraten (TEC15 von Pilkington, IS9 von Asahi und AZO von Schott) und den CdS-Schichten auf diesen verschiedenen Substraten vorgenommen (siehe Abbildung 5.31).

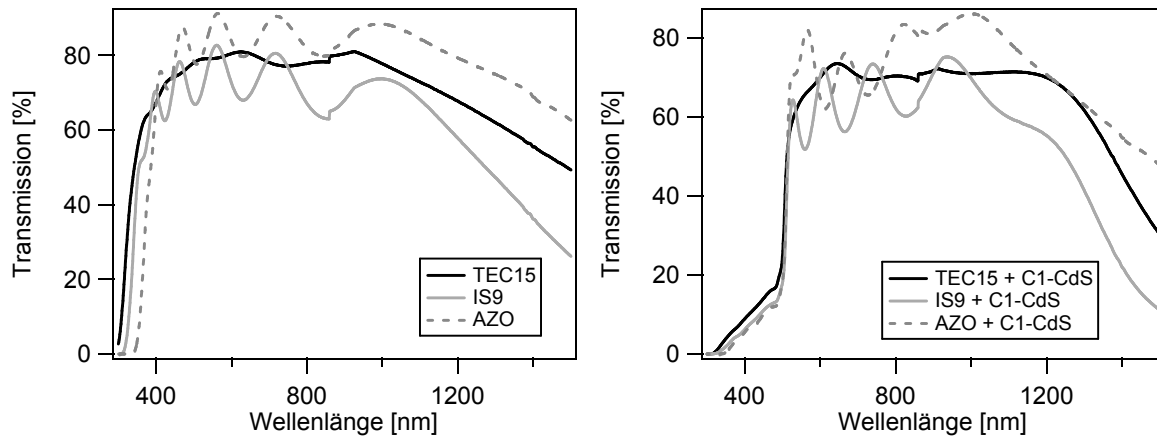


Abbildung 5.31: Links: Transmissionsmessungen der drei verwendeten TCO-Substrate, TEC15 von Pilkington (schwarz), IS9 von Asahi (grau) und AZO von Schott (gestrichelt). Rechts: Transmissionsmessungen von C1-CdS-Schichten auf diesen drei Substraten.

In Abbildung 5.31 fällt auf, dass die Substrate bei verschiedenen Wellenlängen Licht absorbieren. Für das TEC15-Substrat liegt die Absorptionskante bei ca. 320 nm, für IS9 bei ca. 340 nm und für das AZO-Substrat von Schott bei etwa 365 nm. Aufgrund der unterschiedlichen TCO-Schichtdicken kommt es für Wellenlängen zwischen 380 nm und 1000 nm bei Asahi IS9 und den AZO-Substrat zu deutlichen Interferenzen bei TEC15 dagegen kaum. Auch im Mittel unterscheidet sich die Transmission der drei verschiedenen Substrate im für die Solarzelle relevanten Wellenlängenbereich zwischen 380 nm und 1000 nm. Hier zeigt das AZO-Substrat die höchste Transmission, und das Asahi IS9-Substrat die geringste Transmission.

Bei den Transmissionsmessungen der CdS-Schichten auf den verschiedenen Substraten in Abbildung 5.31, rechts sind die Interferenzen zwischen 380 nm und 1000 nm durch die verschiedenen TCO-Schichten immer noch zu erkennen. Für Wellenlängen unter 500 nm zeigt die CdS-Schicht auf TEC15 die höchste Transmission. Da in diesem Wellenlängenbereich die CdS-Schicht absorbiert, lässt sich daraus auf eine höhere CdS-Schichtdicke auf den Substraten IS9 und AZO schließen. Da die CdS-Wachstumsraten bei gleichen Depositionsparametern auch mit dem Tiegefüllstand variieren, ist eine höhere Wachstumsrate auf den Substraten IS9 und AZO jedoch nicht eindeutig nachgewiesen. Die Probe auf Asahi IS9 zeigt zwischen 500 nm und 1000 nm die geringste Transmission. Dies ist auf eine höhere Absorption des Substrates in diesem Wellenlängenbereich zurückzuführen.

---

## 5.2.3 Chemische und elektronische Eigenschaften der CdS-Schichten

---

Um die elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Substrate zu untersuchen wurde der elektrische Widerstand der kommerziellen TCO-Substrate mit Vierpunktmessung bestimmt. Neben den bisher verwendeten FTO-Substraten TEC15 mit  $\text{SnO}_2$ -Puffer und IS9 mit  $\text{SnO}_2$ -Puffer wurde auch ein TEC15 Substrat von Pilkington verwendet, das laut Hersteller nicht mit einer zusätzlichen, undotierten  $\text{SnO}_2$ -Puffer-Schicht beschichtet wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Elektrischer Widerstand der FTO-Substrate Pilkington TEC15 mit SnO<sub>2</sub>-Puffer, TEC15 ohne SnO<sub>2</sub>-Puffer-Schicht, TEC15 mit zusätzlicher selbstgesputterter SnO<sub>2</sub>-Pufferschicht, Asahi IS9 mit SnO<sub>2</sub>-Puffer, sowie des AZO-Substrats von Schott. Der Widerstand wurde mit einer Vierpunkt Widerstandsmessung bestimmt.

Substrat	TEC15 mit Puffer	TEC15 ohne Puffer	Asahi IS9	Schott AZO
el. Widerstand	14,4 Ω/sq	13,8 Ω/sq	9,9 Ω/sq	14,9 Ω/sq

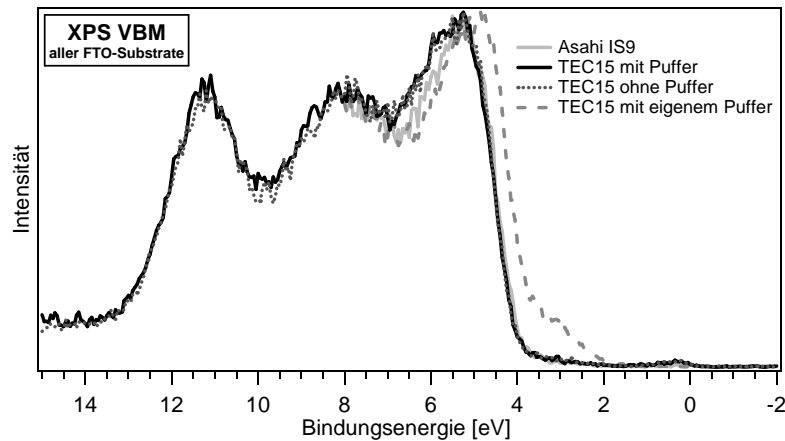


Abbildung 5.32: Detail-Röntgenphotoelektronenspektren der Valenzbänder der FTO-Substrate Asahi IS9 mit SnO<sub>2</sub>-Puffer, Pilkington TEC15 mit SnO<sub>2</sub>-Puffer, TEC15 ohne SnO<sub>2</sub>-Puffer und TEC15 mit selbstgesputtertem SnO<sub>2</sub>-Puffer.

Auffällig an diesen Ergebnissen ist vor allem, dass sich der elektrische Widerstand der TEC15 Probe mit SnO<sub>2</sub>-Puffer kaum von dem Wert für die TEC15-Probe ohne SnO<sub>2</sub>-Puffer unterscheidet. Ist das FTO-Substrat mit einer ca. 70 nm dicken undotierten SnO<sub>2</sub>-Schicht bedeckt, wäre ein höherer Widerstand zu erwarten. Der niedrige Widerstand der Asahi IS9-Substrate wiederum wäre möglicherweise dadurch zu erklären, dass die Pufferschicht wie in Abschnitt 5.2.1 gezeigt nicht dicht ist, oder diese SnO<sub>2</sub>-Pufferschicht ebenfalls nicht intrinsisch ist.

Neben der Widerstandsmessung wurden die Substrate auch mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Eine nähere Betrachtung der Valenzband-Detaillspektren in Abbildung 5.32 ergibt eine identische Position des Valenzbandmaximums relativ zum Fermi-niveau der Substrate Asahi IS9 mit SnO<sub>2</sub>-Puffer, Pilkington TEC15 mit SnO<sub>2</sub>-Puffer und TEC15 ohne SnO<sub>2</sub>-Puffer. Für eine undotierte SnO<sub>2</sub>-Schicht ist ein deutlich geringerer Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau zu erwarten. Die für diese drei Substrate bestimmten Werte von ca. 4,0 eV lassen auf entartete Halbleiter schließen. Die sogenannte Pufferschicht auf den Substraten Asahi IS9 und TEC15 ist demnach entweder nicht dicht oder nicht undotiert bzw. intrinsisch. Zur besseren Einordnung dieser Ergebnisse ist in Abbildung 5.32 zusätzlich das Valenzband eines TEC15-Substrats mit zusätzlicher selbstgesputterter SnO<sub>2</sub>-Pufferschicht beigelegt. Es ist offensichtlich, dass die Valenzbandkante zu geringeren Bindungsenergien (3,6 eV) verschoben ist, die Schicht also weniger n-leitend ist.

Auch die CdS-Schichten auf den verschiedenen Substraten (TEC15, IS9 und AZO) wurden mit XPS und UPS untersucht (Abbildung 5.33). Bei den CdS-Schichten auf den verschiedenen FTO-Substraten ergab sich kein nennenswerter Unterschied. Die Cd/S-Verhältnisse lagen bei den Schichten auf Asahi IS9 wie bei den Schichten auf TEC15 (gezeigt in Abschnitt 5.1.2) im Bereich um 1,4, was in etwa einem Verhältnis von 1:1 entspricht. Auch der Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau lag sowohl bei den Schichten auf Asahi IS9 als auch bei Schichten auf TEC15 bei 2,21 eV ± 0,06 eV.

Deutliche Unterschiede wurden jedoch bei den CdS-Schichten auf AZO beobachtet. Zwar liegt das Cd/S-Verhältnis auch bei diesen Proben zwischen 1,36 und 1,39 und damit im Rahmen der Mess-

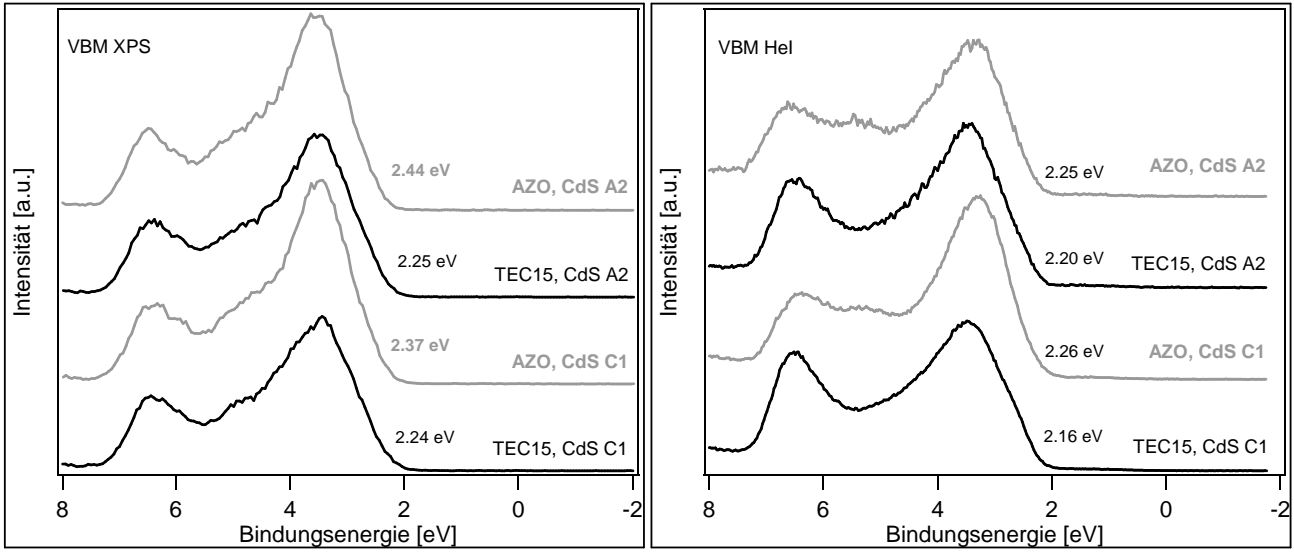


Abbildung 5.33: Detail-Photoelektronenspektren der Valenzbänder der CdS-Schichten auf dem FTO-Substrat TEC15 (schwarz) und auf dem AZO-Substrat von Schott (grau). Die Spektren links wurden mit XPS, die Spektren rechts mit UPS (HeI-Strahlung) gemessen.

genauigkeit bei einem stöchiometrischen Verhältnis. Doch das Valenzbandmaximum liegt mit 2,37 - 2,44 eV gemessen mit XPS und 2,25 - 2,26 eV gemessen mit UPS bei ca. 160 meV bzw. 80 meV höheren Bindungsenergien als für die vergleichbaren CdS-Schichten auf FTO. Darüber hinaus zeigt das Valenzband der Schichten auf AZO auch eine andere Form, also eine andere Zustandsdichteverteilung als die Schichten auf FTO. Besonders deutlich ist der Unterschied in der Form der Valenzbänder bei den UPS-Messungen zu erkennen. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit den Röntgenbeugungsuntersuchungen, die eine starke Textur in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung bei den CdS-Schichten auf AZO und eine gemischte Textur bei allen CdS-Schichten auf FTO-Substraten zeigten. Da die Zustandsdichte nicht nur mit der Energie variiert, sondern auch mit dem k-Vektor, ergeben sich unterschiedliche Verläufe der Zustandsdichte in verschiedene Raumrichtungen. Bei einer Schicht mit einer starken Fasertextur, wie den CdS-Schichten auf AZO, überwiegt die Zustandsdichte in eine Raumrichtung. Liegen Körner in verschiedenen Orientierungen vor wie bei den CdS-Schichten auf den FTO-Substraten überlagern sich die Zustandsdichten für verschiedene Raumrichtungen. Auch die deutlichere Änderung der Form des Valenzbandes und des Abstandes von Valenzbandkante und Fermi-niveau mit der Anregungsenergie bei den Schichten auf AZO kann damit erklärt werden. Bei der geringeren Anregungsenergie der UPS wird oberflächensensitiver gemessen und der Einfluss von Oberflächenzuständen ist ausgeprägter. Liegt vor allem eine bestimmte Oberfläche wie im Fall der CdS-Schichten auf AZO vor, wird der Einfluss bestimmter Oberflächenorientierungen sichtbar. Liegen mehrere verschiedene Oberflächen vor überlagern sich verschiedene Oberflächenorientierungen und der Effekt wird undeutlicher.

Neben den Cd/S-Verhältnissen aus den XPS-Kernniveaumessungen und  $E_{VBM}$  wurden mit UPS Sekundärelektronenkanten gemessen und die Austrittsarbeiten der Schichten bestimmt (siehe Abbildung 5.34). Auch hier wurden deutliche Unterschiede zwischen den Schichten auf FTO und den Schichten auf AZO beobachtet. Mit Austrittsarbeiten zwischen 4,39 und 4,48 eV liegen die Austrittsarbeiten der CdS-Schichten auf AZO ca. 0,24 eV unter den Werten für die CdS-Schichten auf FTO. Dieser Unterschied in den Austrittsarbeiten ist größer als der Unterschied in  $E_{VBM}$  und kann daher nicht nur auf eine Verschiebung des Fermi-niveaus in der Bandlücke zurückgeführt werden. Nach Formel 3.3 in Kapitel 3.1 ergeben sich demnach auch unterschiedliche Elektronenaffinitäten für die CdS-Schichten auf FTO- ( $\chi = 4,44$  eV) und auf AZO-Substraten ( $\chi = 4,22 - 4,32$  eV). Daraus lässt sich schließen, dass die

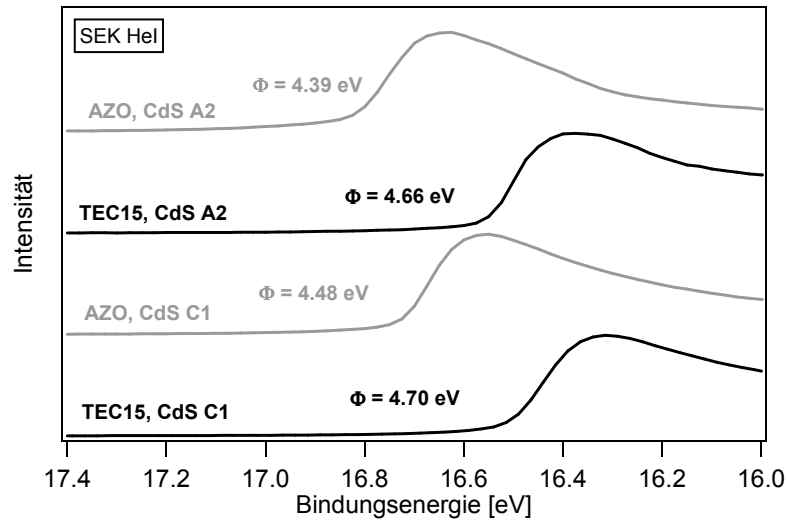


Abbildung 5.34: Sekundärelektronenkanten und daraus berechnete Austrittsarbeiten der CdS-Schichten auf dem FTO-Substrat TEC15 (schwarz) und auf dem AZO-Substrat von Schott (grau). Die Spektren wurden mit HeI-Strahlung gemessen.

Austrittsarbeit für (0001)-Oberflächen geringer ist als im Mittel für die Oberflächen  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$ ,  $(10\bar{1}3)$ ,  $(11\bar{2}2)$  und  $(10\bar{1}5)$ , die bei den Schichten auf FTO zusätzlich vorliegen.

## 5.2.4 Auswirkungen auf die Solarzelleneigenschaften

Die Auswirkungen der verschiedenen Substrate auf die Solarzelleneigenschaften wurden nur an einzelnen Zellen getestet. Eine Optimierung der Aktivierungsparameter wurde nur für Zellen mit Tieftemperatur-CdTe auf TEC15-Substraten und AZO-Substraten durchgeführt. Darauf wird in Kapitel 7 näher eingegangen. Aufgrund der in Kapitel 5.2.1 beobachteten Löchern in der  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht auf den Asahi IS9-Substraten und den nur sehr wenig abweichenden Eigenschaften der CdS-Schichten auf Asahi IS9 im Vergleich zu CdS-Schichten auf TEC15, wurden nur wenige Solarzellen auf IS9 gefertigt. In Abbildung 5.35 ist eine IU-Kennlinien einer Solarzelle auf Asahi IS9 einer auf TEC15 gegenübergestellt. Es wurde jeweils die Kennlinie der besten Teilzelle auf der Probe ausgewählt. Für die CdS-Präparation wurde auf beiden Substraten Parametersatz C1 mit der hohen Depositionsrate verwendet. Die ca.  $4\text{ }\mu\text{m}$  dicken CdTe-Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von  $520\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden. Gemäß den Beschreibungen in den Kapitel 4.4 und 4.5 wurden die Proben bei  $380\text{ }^\circ\text{C}$  für 25 min aktiviert und ein kupferfreier Rückkontakt präpariert.

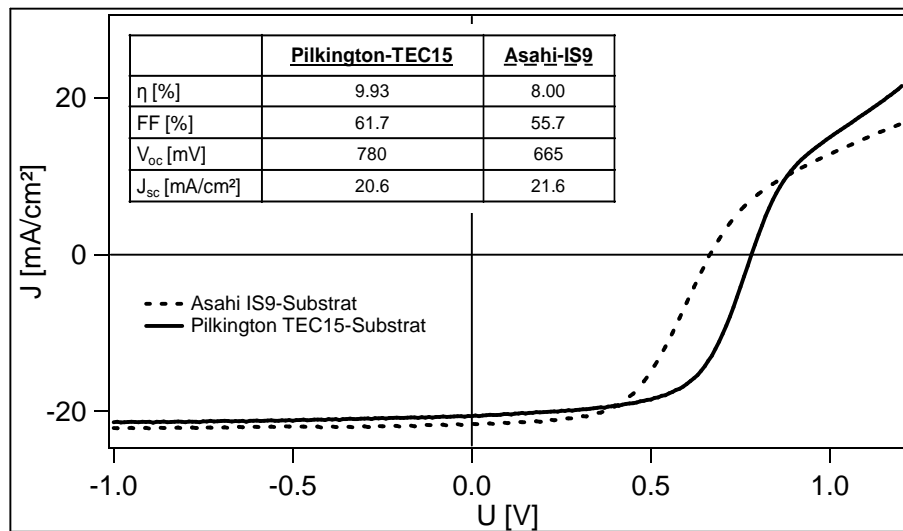


Abbildung 5.35: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und Solarzellenkenngrößen einer Solarzelle auf Asahi IS9 (gestrichelte Linie) und einer auf Pilkington TEC15 (durchgezogene Linie). Bei beiden Proben wurde eine CdS-Schicht mit Parametersatz C1 und eine ca.  $4\text{ }\mu\text{m}$  dicke CdTe-Schicht bei einer Substrattemperatur von  $520\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden. Beide Proben wurden 25 min bei  $380\text{ }^\circ\text{C}$  aktiviert. Der kupferfreie Rückkontakt wurde wie in Kapitel 4.5 beschrieben präpariert.

Die IU-Kennlinien zeigen, dass der Hauptunterschied in der Leerlaufspannung und im Füllfaktor der Solarzellen liegt. Die Kurzschlussstromdichte unterscheidet sich dagegen nur wenig. Die um  $115\text{ mV}$  höhere Leerlaufspannung und der bessere Füllfaktor der Solarzelle auf TEC15 führen zu einer mit  $9.9\%$  deutlich besseren Effizienz als bei der Solarzelle auf Asahi IS9 ( $8.0\%$ ). Eine mögliche Ursache für den schlechteren Füllfaktor und die geringere Leerlaufspannung bei der Solarzelle auf Asahi IS9 könnten die in Kapitel 5.2.1 gezeigten Löcher in der  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht der Substrate sein. Diese Löcher könnten zu inhomogenen, undichten CdS- und CdTe-Schichten führen. In Abbildung 5.36 ist zusätzlich die EQE der beiden Zellen dargestellt. Wie bei der IU-Kennlinienmessung unterscheiden sich die Kurzschlussstromdichten der beiden Zellen nur wenig. Allerdings zeigt hier die Zelle auf TEC15 mit  $20.9\text{ mA}/\text{cm}^2$  einen etwas höheren Wert für die Kurzschlussstromdichte als die Zelle auf IS9 mit  $20.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ . Dieser Unterschied liegt allerdings im Rahmen der Messgenauigkeit und könnte desweiteren auf eine Veränderung der Solarzellen mit der Zeit zurückzuführen sein, da die EQE der Zellen (aufgrund von Schwierigkeiten mit dem Messaufbau) Monate nach der Herstellung der Zellen gemessen



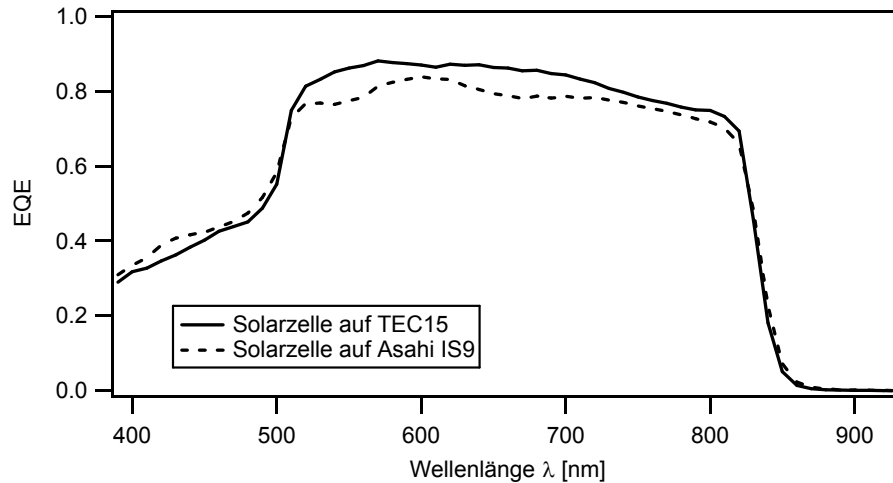


Abbildung 5.36: Externe Quanteneffizienz (EQE) einer Solarzelle auf Asahi IS9 (gestrichelte Linie) und einer auf Pilkington TEC15 (durchgezogene Linie). Bei beiden Proben wurde eine CdS-Schicht mit Parametersatz C1 und eine ca.  $4\text{ }\mu\text{m}$  dicke CdTe-Schicht bei einer Substrattemperatur von  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgeschieden. Beide Proben wurden 25 min bei  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  aktiviert. Der kupferfreie Rückkontakt wurde wie in Kapitel 4.5 beschrieben präpariert.

wurde. Die wellige Form der Quanteneffizienz bei der Solarzelle auf IS9 zwischen 500 nm und 650 nm könnte auf Interferenz-Phänomene an den Grenzflächen der TCO-Schicht zurückzuführen sein. Diese Interferenzen sind von der Schichtdicke des TCO-Kontakt abhängig und können daher für verschiedene Substrate unterschiedlich ausfallen.

Größere Unterschiede bei den CdS-Eigenschaften wurden für die CdS-Schichten auf FTO und AZO beobachtet. Auch auf den AZO-Substraten der Firma Schott wurden Solarzellen gefertigt. Im Vergleich dazu wurden Solarzellen mit den selben Parametern auf den FTO-Substraten TEC15 hergestellt und die IU-Kennlinien unter AM1,5-Beleuchtung gemessen. Von ausgewählten Solarzellen wurde zudem die EQE bestimmt. Für die Solarzellen wurden jeweils auf beiden Substraten CdS-Schichten mit den Parametersätzen C1 (hohe Depositionsrate) und A2 (niedrige Depositionsrate) abgeschieden. Auf diese CdS-Schichten wurden ca.  $4\text{ }\mu\text{m}$  dicke CdTe-Schichten nach dem Standardverfahren bei einer Substrattemperatur von  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgebracht und die Zellen mit einer  $\text{CdCl}_2$ -Lösung an Luft bei  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 25 min aktiviert. Ein kupferfreier Rückkontakt wurde - wie in Kapitel 4, Abschnitt 4.5 näher beschrieben - mittels NP-Ätze und Goldsputtern präpariert. Die IU-Kennlinien und die daraus bestimmten Solarzellen-Kenngrößen sind in Abbildung 5.37 zu sehen.

Vergleicht man die Kennlinien der Solarzellen auf AZO und FTO fällt auf, dass auf AZO mit  $\eta = 8,33\%$  der bessere Wirkungsgrad mit A2-CdS erreicht wurde, also mit dem bei höherer Substrattemperatur und mit geringerer Rate abgeschiedenen CdS. Sowohl Kurzschlussstromdichte, Leerlaufspannung als auch Füllfaktor sind auf AZO bei der Probe mit A2-CdS besser als mit C1-CdS. Auf FTO wird im Gegensatz dazu mit dem schnell abgeschiedenen CdS (C1) eine höhere Leerlaufspannung und Füllfaktor, aber eine geringere Kurzschlussstromdichte erreicht. Wie in Kapitel 5.2.1 gezeigt, erscheinen auch die CdS-Schichten die mit Parametersatz A2 auf AZO abgeschieden wurden sehr dicht und die Rauigkeit der CdS-Schichten auf AZO ist kaum beeinflusst von den Abscheidebedingungen. Es ist also nicht wie bei den Schichten auf FTO anzunehmen, dass die langsam abgeschiedene CdS-Schicht nach dem Aktivieren mehr Löcher aufweist als die schnell abgeschiedene CdS-Schicht und sich dadurch die Leerlaufspannung verringert.

Um zu überprüfen, ob die Unterschiede in der Kurzschlussstromdichte auf eine unterschiedliche Absorption im CdS zurückzuführen sind, wurden EQE-Messungen an den Zellen durchgeführt. In Abbil-

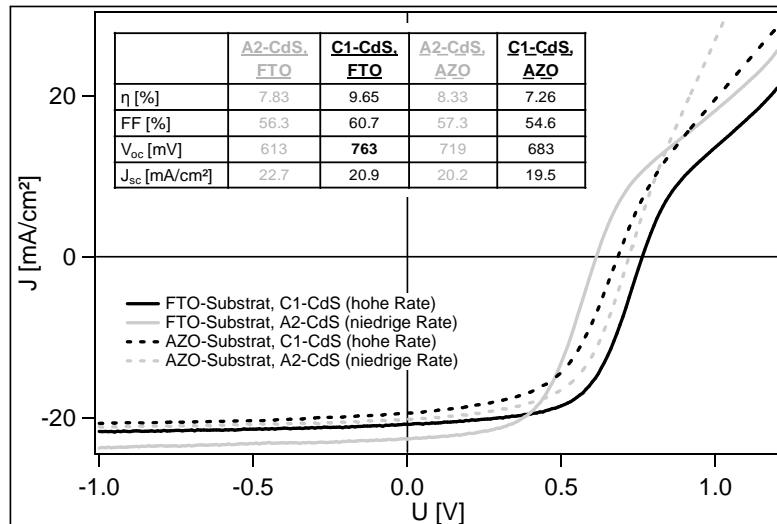


Abbildung 5.37: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und Solarzellenkenngrößen von Solarzellen auf Schott-AZO (gestrichelte Linien) und auf Pilkington TEC15-FTO (durchgezogene Linien). Auf beiden Substraten wurde bei je einer Probe die CdS-Schicht mit Parametersatz C1 und mit Parametersatz A2 hergestellt. Auf alle Proben wurde eine ca.  $4\mu\text{m}$  dicke CdTe-Schicht bei einer Substrattemperatur von  $520^\circ\text{C}$  abgeschieden und die Zellen für 20 min bei  $380^\circ\text{C}$  aktiviert. Der kupferfreie Rückkontakt wurde wie in Kapitel 4.5 beschrieben präpariert.

Abbildung 5.38 zeigt die Quanteneffizienz der Zellen mit A2- und C1-CdS auf TEC15- und AZO-Substraten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Solarzelle mit A2-CdS auf AZO für Wellenlängen  $< 500\text{ nm}$  eine geringere EQE zeigt als die Solarzelle mit C1-CdS auf AZO. Für Wellenlängen zwischen  $500\text{ nm}$  und  $800\text{ nm}$  dagegen weist auf AZO die Solarzelle mit A2-CdS die höhere EQE auf. Der Unterschied der EQE für Wellenlängen unter  $500\text{ nm}$  ist auf die höhere Schichtdicke der A2-CdS-Schicht ( $\approx 240\text{ nm}$  vor der CdTe-Abscheidung) gegenüber der C1-CdS-Schicht ( $\approx 190\text{ nm}$  vor der CdTe-Abscheidung) zurückzuführen. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die A2-CdS-Schicht auf AZO auch nach der CdTe-Abscheidung und Aktivierung dicker ist als die C1-CdS-Schicht. Die höhere EQE für  $\lambda > 500\text{ nm}$  bei der Solarzelle mit A2-CdS auf AZO weist auf eine geringere Rekombination von Ladungsträgern im CdTe bei dieser Probe hin. Möglicherweise wächst das CdTe auf dem A2-CdS auf AZO mit einer geringeren Konzentration an Defekten, oder an der Grenzfläche mit größeren Körnern auf als auf dem C1-CdS. Insgesamt wird aus der EQE für die Solarzelle mit A2-CdS auf AZO eine leicht erhöhte Kurzschlussstromdichte ( $19,5\text{ mA/cm}^2$ ) gegenüber der Probe mit C1-CdS ( $18,8\text{ mA/cm}^2$ ) berechnet. Auch auf dem FTO-Substrat TEC15 weist die Probe mit C1-CdS eine höhere Quanteneffizienz im Bereich  $\lambda < 500\text{ nm}$  und eine geringere Quanteneffizienz für  $\lambda > 500\text{ nm}$  auf. Beide Effekte sind allerdings weniger stark ausgeprägt als bei den vergleichbaren Proben auf AZO.

Allgemein fällt beim Vergleich der EQE der Solarzellen auf FTO und AZO zunächst die unterschiedliche Form der EQE bei  $500\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$  auf. In diesem Wellenlängenbereich zeigt die EQE der Solarzellen auf AZO eine wellige Form. Diese Maxima und Minima sind vermutlich wie bei den Asahi IS9-Substraten auf Interferenzen an der TCO-Schicht zurückzuführen. Deutlich ist darüber hinaus, dass die Solarzellen auf AZO im Vergleich zu denen auf FTO für Wellenlängen unter  $500\text{ nm}$  eine geringere EQE zeigen, obwohl vor allem die C1-CdS-Schichten vor der CdTe-Abscheidung mit jeweils  $\approx 190\text{ nm}$  ähnliche Schichtdicken aufweisen. Offensichtlich nimmt die CdS-Schichtdicke auf FTO während der CdTe-Abscheidung oder der Aktivierung stärker ab als bei vergleichbaren Schichten auf AZO. Oder aber die CdS-Schichten werden während der nachfolgenden Prozessschritte inhomogen und undicht, die Schichten auf AZO dagegen bleiben homogen. Diese Erklärung deckt sich gut mit den in den REM-

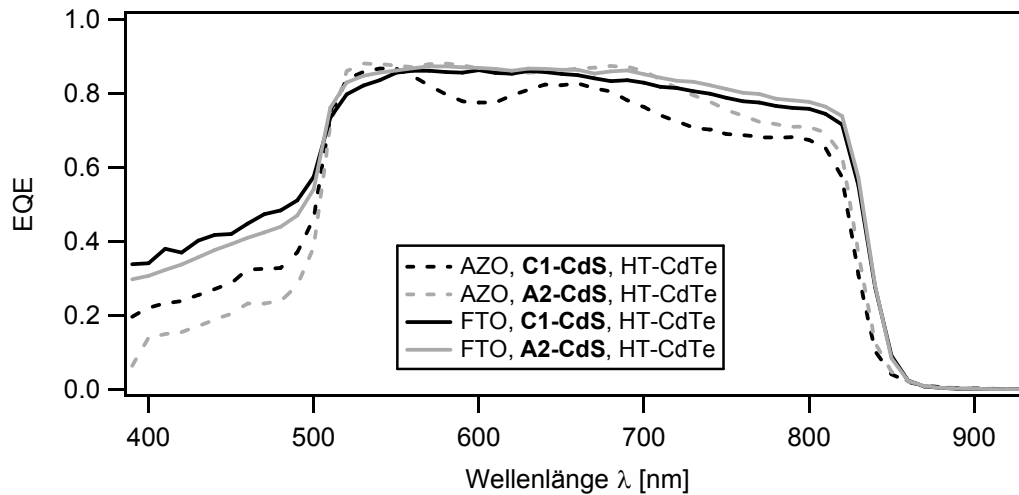


Abbildung 5.38: EQE-Messungen von Solarzellen auf Schott-AZO (gestrichelte Linien) und auf Pilkington TEC15-FTO (durchgezogene Linien). Auf beiden Substraten wurde bei je einer Probe die CdS-Schicht mit Parametersatz C1 (schwarz) und je eine mit Parametersatz A2 (grau) hergestellt. Auf alle Proben wurde eine ca.  $4\mu\text{m}$  dicke CdTe-Schicht bei einer Substrattemperatur von  $520^\circ\text{C}$  abgeschieden und die Zellen für 20 min bei  $380^\circ\text{C}$  aktiviert. Der kupferfreie Rückkontakt wurde wie in Kapitel 4.5 beschrieben präpariert.

Querschnittsbildern (siehe Abbildung 5.7) beobachteten Löchern in den CdS-Schichten auf FTO nach der Aktivierung.

Ein weiterer Unterschied ist beim Vergleich der Quanteneffizienz der Solarzellen auf FTO und auf AZO festzustellen: Die CdTe-Absorptionskante liegt bei den Solarzellen auf TEC15 bei einer höheren Wellenlänge als bei den Solarzellen auf AZO. Das bedeutet, schon Licht mit geringerer Energie reicht aus, um die Bandlücke des CdTe zu überwinden. Die Bandlücke des CdTe-Materials in den Zellen auf FTO muss demnach kleiner sein als die Bandlücke im CdTe der Solarzellen auf AZO. Ein möglicher Grund dafür könnte eine unterschiedlich starke Interdiffusion von CdS und CdTe sein. Nach Ferekides et al. [13] und Perrenoud et al. [20] führt diese Interdiffusion zu einer Verringerung der CdTe-Bandlücke. Wie in Abschnitt 5.2.1 mit den REM-Querschnittsbildern gezeigt, wird das CdS auf FTO während der Aktivierung deutlich stärker verändert als das CdS auf AZO. Eine stärkere Interdiffusion von CdS und CdTe auf FTO ist daher durchaus denkbar.

Anhand der IU-Kennlinien (Abbildung 5.37) ist darüber hinaus zu beobachten, dass die Zellen auf AZO, nicht generell eine höhere Leerlaufspannung aufweisen als die vergleichbaren Zellen auf FTO, obwohl die CdS-Schichten deutlich dichter erscheinen und die EQE-Ergebnisse das ebenfalls vermuten lassen. Allerdings können diese Werte nicht als optimale Werte auf AZO betrachtet werden, da das CdS auf dem AZO nicht nur dichter und glatter ist, sondern auch mit einer anderen Vorzugsorientierung aufwächst und kleinere Körner bildet. Dabei ist davon auszugehen, dass auch das CdTe an der Grenzfläche auf diesem CdS anderes aufwächst, möglicherweise mit kleineren Körnern und einer anderen Vorzugsorientierung. Diese Veränderungen in der kompletten Zelle können bewirken, dass andere optimale Aktivierungsparameter benötigt werden als bei den Zellen auf FTO. Um genauere Aussagen zu machen, wäre also eine systematische Optimierung der Aktivierungsparameter notwendig. Darüber hinaus ist AZO dafür bekannt keine gute thermische Stabilität zu besitzen. Besonders bei Heizschritten an Luft kann sich die Leitfähigkeit von Zinkoxid-Schichten deutlich verschlechtern [104, 157]. Der schlechtere Füllfaktor der Zellen auf AZO könnte daher teilweise auch von einem erhöhten Serienwiderstand durch Verschlechterung der Leitfähigkeit des AZO-Substrats bei der Aktivierung herrühren. Es ist demnach nicht möglich, aus diesen Ergebnissen direkt Rückschlüsse auf die Auswirkungen der

---

veränderten CdS-Schichten auf die Solarzellen Eigenschaften zu ziehen, da zu viele andere Faktoren eine Rolle spielen. Mehr zur Präparation von CdTe-Schichten und Solarzellen mit AZO als Frontkontaktmaterial ist den Kapiteln 6.2 und 7.3 zu entnehmen.

---

### 5.3 Zusammenfassung Wachstum CdS

---

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Substrattemperatur, der Depositionsrate und des TCO-Substrats auf das Wachstum von CdS-Schichten mit CSS-Abscheidung untersucht.

Alle CdS-Schichten sind unabhängig von TCO-Substrat und den Depositionsparametern in der hexagonalen Wurtzit-Struktur kristallisiert und zeigen eine n-Dotierung an der Probenoberfläche ( $E_{VBM} = 2,15\text{ eV} - 2,23\text{ eV}$ ). Die Morphologie und Textur der Schichten ist jedoch vom verwendeten TCO-Material und den Abscheideparametern beeinflusst. In Kapitel 5.2.1 konnte gezeigt werden, dass eine starke Vorzugsorientierung in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung des  $\text{SnO}_2$ -Substrates das CdS-Wachstum in  $\langle 0001 \rangle$ -Orientierung fördert. Auch auf selbst gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Schichten wiesen die CdS-Schichten eine stärkere  $\langle 0001 \rangle$ -Vorzugsorientierung auf. Die Herstellungstemperatur der  $\text{SnO}_2$ -Schichten und damit deren Kristallinität beeinflusst das CdS-Wachstum dabei deutlich weniger als die Zusammensetzung des Sputtergases bei der Herstellung der  $\text{SnO}_2$ -Substrate. Oxidierte  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen scheinen das CdS-Wachstum mit  $\langle 0001 \rangle$ -Orientierung zu fördern. Reduzierte  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen führen zu einer Verstärkung der Reflexe  $10\bar{1}3$  und  $10\bar{1}5$ . Eine vollständige Fasertextur der CdS-Schichten in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung liegt bei den CdS-Schichten vor, die auf den ebenfalls  $\langle 0001 \rangle$ -texturierten AZO-Substraten abgeschieden wurden. Auch die Rauigkeit der CdS-Schichten wird von dem darunterliegenden TCO-Substrat beeinflusst. So werden die geringsten Rauigkeiten mit  $\text{RMS} = 6,1\text{--}6,6\text{ nm}$  auf dem AZO-Substrat und die höchsten mit  $\text{RMS} = 13,0\text{--}19,4\text{ nm}$  auf dem FTO-Substrat TEC15 beobachtet. Kornform und Korngröße der CdS-Schichten sind nur wenig von den Eigenschaften der verschiedenen  $\text{SnO}_2$ -Substrate abhängig, werden aber von der Substrattemperatur und der Depositionsrate bei der CdS-Abscheidung beeinflusst (siehe Kapitel 5.1.1). Niedrige Substrattemperaturen und hohe Depositionsraten resultieren in glatteren ( $\text{RMS} = 13,0\text{ nm}$ ) CdS-Schichten mit Körnern eckiger Form. Wird eine hohe Substrattemperatur und eine niedrige Depositionsrate gewählt, wächst das CdS in größeren, runden Körnern auf und die Schicht weist eine höhere Rauigkeit ( $\text{RMS} = 19,4\text{ nm}$ ) auf. Bei den CdS-Schichten auf AZO-Substraten hängt die Rauigkeit der Schicht nur wenig von den Abscheideparametern ab. Zudem bestehen die CdS-Schichten aus deutlich kleineren Körnern als die CdS-Schichten auf FTO-Substraten (siehe Kapitel 5.2.1).

Während der Aktivierung kommt es bei den CdS-Schichten auf FTO zum Wachstum einzelner CdS-Körner auf Kosten anderer Körner, so dass sich Löcher in der CdS-Schicht bilden (siehe Abbildung 5.7). Dieser Effekt kann als Folge von Natrium-Diffusion aus dem Natronkalkglas-Substrat in die CdS-Schicht interpretiert werden. Auf den AZO-Substraten (Borosilikatglas) ändert sich die CdS-Schicht nur wenig mit der Aktivierung, allerdings kommt es an der AZO/CdS-Grenzfläche zu Delamination und Auflösung des AZO-Substrates (Abbildung 5.28). Es wird vermutet, dass Chlor und Wasserstoff aus der Aktivierungslösung bis zum AZO-Substrat diffundieren und Salzsäure bilden, welche das TCO-Material angreift. Mehr zum Einfluss der Aktivierung ist Kapitel 6.3 zu entnehmen.

IU-Kennlinienmessungen an Solarzellen mit verschiedenen CdS-Schichten auf FTO-Substraten weisen darauf hin, dass die Verwendung von hohen Depositionsraten bei der CdS-Abscheidung einen positiven Effekt auf die Leerlaufspannung und die Effizienz der Solarzelle hat (Kapitel 5.2.4). Bei Solarzellen auf AZO-Frontkontakt wurde dagegen ein höherer Wirkungsgrad mit einer CdS-Schicht erzielt, die mit einer geringen Rate abgeschieden wurde. Quanteneffizienzmessungen ergaben bei den Solarzellen auf AZO eine geringere EQE für Wellenlängen unter  $500\text{ nm}$  im Vergleich zur EQE von Solarzellen auf FTO. Dies lässt sich auf die dichteren CdS-Schichten in den Solarzellen mit AZO-Frontkontakt und der damit verbundenen stärkeren Absorption blauen Lichts in der CdS-Schicht zurückführen. Leider führen die dichten CdS-Schichten in den Zellen auf AZO im Vergleich zu den Zellen auf FTO nicht zu einer Verbesserung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors. Die Füllfaktoren der Solarzellen auf

---

AZO liegen sogar bei geringeren Werten als die der Zellen auf FTO. Ursache dafür könnte die Delamination der CdS-Schichten vom AZO-Substrat sein. Zudem müssen die Aktivierungsparameter für die Solarzellen auf AZO optimiert werden (siehe Kapitel 7.3).

---

## 6 CSS-CdTe-Deposition bei reduzierten Substrattemperaturen

In diesem Kapitel wird beschrieben, welche Auswirkungen die Substrattemperatur im CSS Prozess (Abschnitt 6.1) sowie die CdS-Schicht und das TCO-Substrat (Abschnitt 6.2) auf das Wachstum der CdTe-Schicht haben. In Abschnitt 6.3 wird gezeigt, wie sich die CdTe Schicht durch den CdCl<sub>2</sub>-Aktivierungsprozess verändert.

---

### 6.1 Einfluss der Substrattemperatur auf das CdTe-Wachstum

---

CdTe-Schichten für Solarzellen können mit verschiedenen Depositionsmethoden wie Kathodenzerstäuben (Sputtern) [19], Vakuum-Verdampfen (HVE) [20, 21, 25], Elektro-Deposition (ED) [108], Druckverfahren [109, 110] und Close Space Sublimation (CSS) [30, 13] präpariert werden. Das Wachstum der CdTe-Schicht ist dabei von der Depositionsmethode abhängig. CSS ist eine attraktive Methode für die industrielle Herstellung, da sie eine hohe Rate und damit einen hohen Durchsatz ermöglicht. Das Wachstum der CdTe-Schicht ist auch von der Substrattemperatur während der Abscheidung abhängig. Von Luschnitz et al. [75, 31] wurde ein Zusammenhang zwischen der Textur und Morphologie der CdTe-Schichten und der Substrattemperatur während der CSS-Abscheidung beobachtet. Dieser Einfluss wurde dabei anhand von CdTe-Schichten auf ITO/SnO<sub>2</sub>/CdS-Proben untersucht, wobei die CdS-Schichten ebenfalls mit CSS präpariert wurden. Das CdTe-Wachstum kann in drei Bereiche eingeteilt werden [31]. Bei geringen Substrattemperaturen unter 320 °C liegt kolumnares Kornwachstum mit einer starken Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung vor. Bei Temperaturen um 340 °C gibt es einen Übergangsbereich mit verringerter  $\langle 111 \rangle$ -Textur. Im zweiten Bereich mit Substrattemperaturen zwischen 380 °C und 450 °C wachsen die Körner wieder mit Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf. Substrattemperaturen über 500 °C führen zu großen, globularen Körnern die keine eindeutige Vorzugsorientierung aufweisen.

Von J. Luschnitz [27, 31] wurde weiter beobachtet, dass ein Zusammenhang zwischen der Textur der CdTe-Schicht und dem Wirkungsgrad der Solarzelle besteht. Wurde die CdTe-Schicht bei einer Substrattemperatur hergestellt, die in einer verringerten Textur in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung resultierte, konnten höhere Wirkungsgrade erreicht werden, als bei Verwendung einer stark  $\langle 111 \rangle$ -texturierten CdTe-Schicht. Die besten Wirkungsgrade konnten daher mit Substrattemperaturen über 500 °C und um 340 °C erreicht werden.

In den folgenden Kapiteln wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf Morphologie und Textur (Abschnitt 6.1.1) sowie auf chemische und elektronische Eigenschaften (Abschnitt 6.1.2) untersucht. Dafür wurden CdTe-Schichten miteinander verglichen, die mit zwei verschiedenen Substrattemperaturen ( $\leq 340$  °C und 520 °C) hergestellt wurden. Als Frontkontaktmaterial wurde im Gegensatz zu den Untersuchungen von J. Luschnitz [31] FTO anstatt von ITO verwendet.

---

#### 6.1.1 Morphologie und Textur der CdTe-Schichten

---

Da die besten Wirkungsgrade bei J. Luschnitz [31] mit Substrattemperaturen von ca. 340 °C und 520 °C erzielt wurden, wurden für die Untersuchungen zum CdTe-Wachstum in diesem Kapitel CdTe-Schichten verglichen, die mit diesen beiden Substrattemperaturen hergestellt wurden. Die resultierenden CdTe-Schichten werden im Folgenden als Tieftemperatur- (TT-CdTe) und Hochtemperatur-CdTe (HT-CdTe) bezeichnet. Um die Unterschiede in der Morphologie und Textur der TT- und HT-CdTe-Schichten aufzuzeigen, werden in diesem Kapitel AFM- und REM-Aufsichten, REM-Querschnittsbilder sowie XRD-Messungen dieser beiden Schichtarten gegenübergestellt. Als TCO-Substrate wurden, sofern nichts

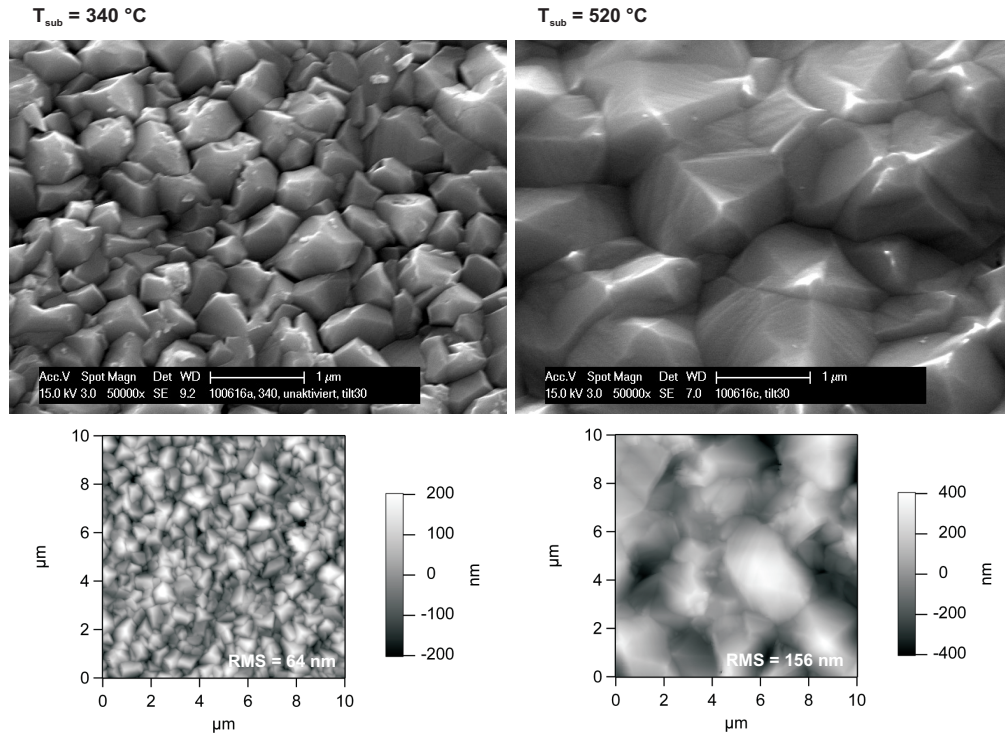


Abbildung 6.1: Sekundärelektronen- (oben) und Rasterkraftmikroskopiebilder (unten) einer TT-CdTe-Schicht (links) und einer HT-CdTe-Schicht (rechts). Beide CdTe-Schichten wurden auf TEC15-Substraten mit einer CSS-CdS-Schicht (Parametersatz A2) abgeschieden.

anderes angegeben ist, FTO-Substrate der Firma Pilkington (TEC15) verwendet. Die CdS-Schichten wurden wie die CdTe-Schichten mit CSS hergestellt, dabei wurden die Prozessparameter A2 und C1 verwendet wie sie in Tabelle 5.1 in Kapitel 5 erläutert sind.

In Abbildung 6.1 sind Sekundärelektronen- und Rasterkraftmikroskopie-Bilder einer TT- und einer HT-CdTe-Schicht auf A2-CdS gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Verwendung einer niedrigen Substrattemperatur ( $\leq 340\text{ °C}$ ) während der CdTe-Abscheidung zu deutlich kleineren Körnern führt als die Verwendung von hohen Substrattemperaturen ( $520\text{ °C}$ ). Die anhand von REM-Bildern der CdTe-Oberflächen mit dem Programm LINCe bestimmte mittlere, laterale Korngröße für TT-CdTe liegt bei  $0,56\text{ }\mu\text{m} \pm 0,19\text{ }\mu\text{m}$ . Die Körner einer HT-CdTe-Schicht sind mit  $1,59\text{ }\mu\text{m} \pm 0,21\text{ }\mu\text{m}$  im Mittel mehr als doppelt so groß wie die Körner in einer TT-CdTe-Schicht. Darüber hinaus ergibt sich aus den AFM-Messungen für die TT-CdTe-Schicht mit  $\text{RMS} = 64\text{ nm}$  eine deutlich geringere Rauigkeit als für die HT-CdTe-Schicht mit  $\text{RMS} = 156\text{ nm}$ . Auch in der Literatur wird ein Ansteigen der Korngröße und Rauigkeit mit der Substrattemperatur berichtet. So beobachtete J.Luschitz [31] ebenfalls eine doppelte bis dreifache Korngröße, wenn die Schicht mit  $520\text{ °C}$  abgeschieden wurde gegenüber den Schichten, die mit ca.  $350\text{ °C}$  abgeschieden wurden.

Die geringere Rauigkeit der TT-CdTe-Schicht könnte sich als Vorteil für die Solarzelle erweisen, da bei einer glatteren Oberfläche die Gefahr geringer ist, beim Ätzschritt zur Rückkontaktbildung Löcher oder leitfähige Pfade zu bilden. Dünnere Absorberschichten sollten also möglich werden, ohne dabei die Anzahl an Kurzschlüssen zu erhöhen. Die höhere Konzentration an Korngrenzen aufgrund der geringeren Korngröße wiederum könnte die mittlere Beweglichkeit der Ladungsträger reduzieren, die Rekombination erhöhen und sich damit negativ auf die Solarzelle auswirken. Korngröße und Rauigkeit der CdTe-Schichten verändern sich allerdings noch während des Aktivierungsprozesses. Diese Veränderungen werden in Abschnitt 6.3 näher gezeigt und erläutert.

In Abbildung 6.2 sind REM-Querschnitte einer TT-CdTe-Schicht und einer HT-CdTe-Schicht gezeigt. Die Querschnitte wurden wie in Kapitel 5, Abschnitt 5.1.1 am Fraunhoferinstitut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP) in Dresden präpariert. Die gezeigten REM-Bilder wurden ebenfalls am FEP mit einem REM SU 8000 der Firma Hitachi mit rückgestreuten Elektronen aufgenommen.

Beim TT-CdTe wird kolumnares Wachstum beobachtet. Die dendritischen Körner weisen eine mittlere laterale Korngröße von  $0,7\,\mu\text{m}$  auf. In horizontaler Richtung reichen die Körner fast durch die ganze Schichtdicke von ca.  $5\,\mu\text{m}$ . Das HT-CdTe zeigt globulare Körner mit einer mittleren Korngröße von  $1,4\,\mu\text{m}$ . Die Korngröße variiert sehr stark, so können einige große Körner beobachtet werden, die durch die ganze Schicht von ca.  $5\,\mu\text{m}$  Dicke reichen.

Aufgrund des Channeling-Kontrasts der rückgestreuten Elektronen werden planare Defekte wie Zwillingsskorngrenzen im Material sichtbar. Sowohl im TT-CdTe als auch in HT-CdTe wird eine hohe Konzentration an Zwillingen in Form von Streifen in den Querschnittsbildern beobachtet. Die höhere Konzentration an Zwillingsskorngrenzen weisen jedoch die Körner in der TT-CdTe-Schicht auf. In Abbildung 6.2 sind rechts von den Querschnittsbildern Beispiele für Zwillingsskorngrenzen vergrößert dargestellt. An den TT-CdTe-Schichten fällt weiterhin auf, dass eine hohe Porosität an den Korngrenzen der CdTe-Körner vorliegt. Beispiele für solche Poren an den Korngrenzen sind in Abbildung 6.2 links von den Querschnittsbildern gezeigt. Derartige Poren entlang der Korngrenzen der stängelförmigen Körner könnten zu Rissen durch die ganze CdTe-Schicht und damit zu Kurzschlüssen in der Solarzelle führen.

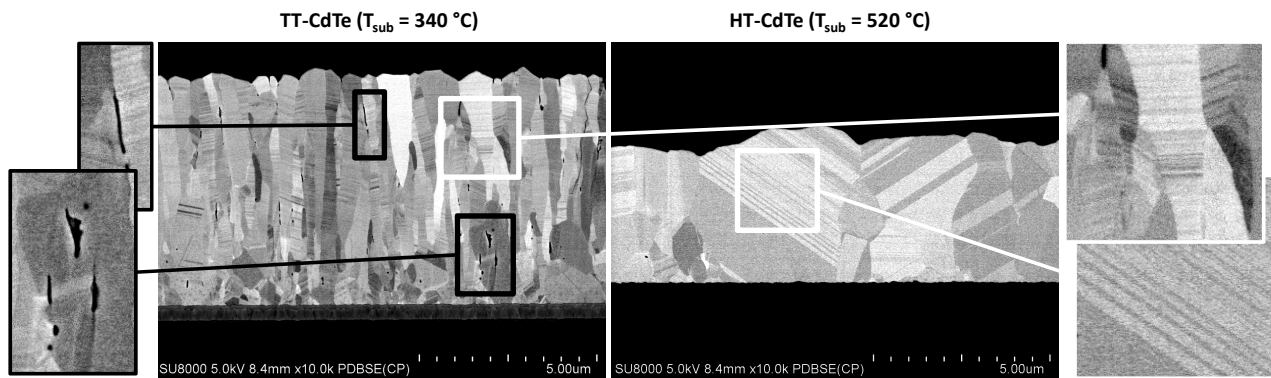


Abbildung 6.2: REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast von Querschnitten einer TT-CdTe-Schicht (links) und einer HT-CdTe-Schicht (rechts). Links von den Querschnittsbildern sind Poren an den Korngrenzen der TT-CdTe-Schicht und rechts Beispiele für Zwillingsskorngrenzen in beiden Schichten vergrößert dargestellt. Die REM-Bilder wurden mit rückgestreuten Elektronen unter Nutzung des Channeling-Kontrastes am FEP in Dresden aufgenommen.

Röntgenbeugungsmessungen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie an TT-CdTe und HT-CdTe-Schichten sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Bei beiden Schichten kann die kubische Kristallmodifikation des CdTe mit Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  identifiziert werden. Vergleicht man die relativen Höhen der verschiedenen Reflexe der Schichten mit den relativen Intensitäten eines Pulverdiffraktogramms [158], wird deutlich, dass die bei  $340\,^{\circ}\text{C}$  abgeschiedene CdTe-Schicht eine deutliche Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung und die HT-CdTe-Schicht eher eine statistische Orientierung der Körner ausweist. Zur besseren Vergleichbarkeit der Vorzugsorientierungen werden für die verschiedenen Reflexe Texturkoeffizienten nach Formel 3.6 in Kapitel 3.4 berechnet. Zur Berechnung der Texturkoeffizienten wurden relative Intensitäten eines Pulverdiffraktogramms [158] und die Intensitäten der Reflexe 111, 220, 311, 400, 331, 422, 440 und 531 berücksichtigt. Da der Reflex 511 sich nicht vom Reflex 333 trennen lässt, wird der Reflex 511 nicht zur der Bestimmung der Texturkoeffizienten herangezogen. Bei 8 berücksichtigten Reflexen bedeutet



ein Texturkoeffizient von 8, dass alle Körner in die entsprechende Richtung orientiert sind. Liegen alle Texturkoeffizienten bei 1 liegt eine statistische Orientierung vor.

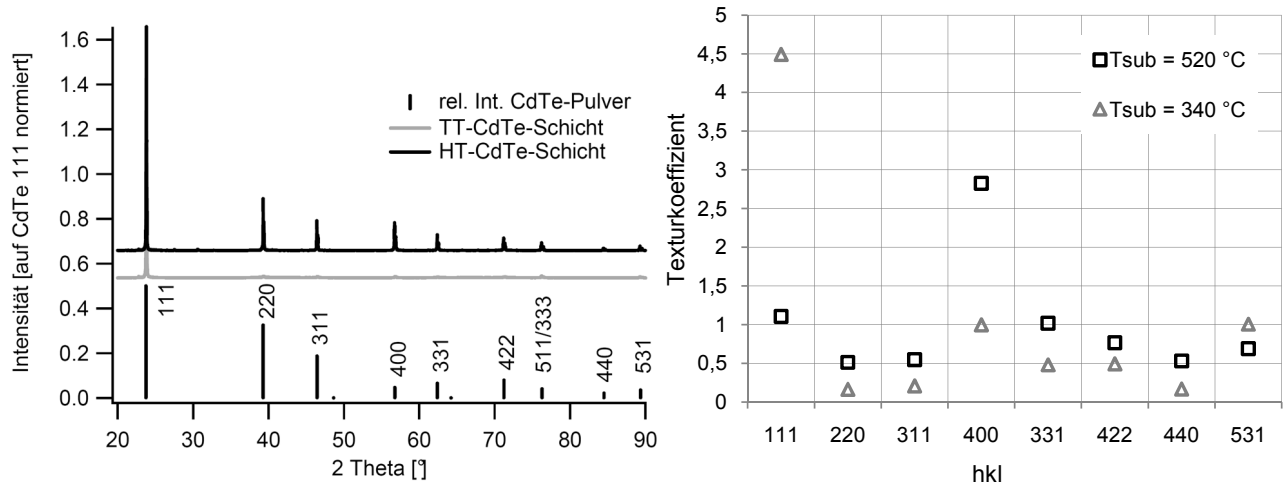


Abbildung 6.3: Links: XRD-Messungen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie einer TT-CdTe-Schicht (grau) und einer HT-CdTe-Schicht (schwarz) im Vergleich zu relativen Intensitäten eines CdTe-Pulvers mit kubischer Kristallstruktur. Rechts: Texturkoeffizienten für die verschiedenen kristallographischen Orientierungen der TT-CdTe-Schicht (graue Dreiecke) und der HT-CdTe-Schicht (schwarze Quadrate). Es wurden 8 Reflexe bei der Berechnung der Texturkoeffizienten berücksichtigt. Ein Texturkoeffizient von 8 entspricht demnach einer vollständigen Orientierung in diese Richtung, ein Texturkoeffizient von 1 einer statistischen Orientierung.

Bei der TT-CdTe-Schicht liegt mit einem Texturkoeffizienten von 4,5 für die  $\langle 111 \rangle$ -Richtung eine deutliche Vorzugsorientierung vor, dennoch sind die Körner der Schicht nicht ausnahmslos in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientiert. Diese Beobachtung deckt sich mit den Messungen an ITO/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe-Proben von J. Lusnitz [31]. Auch hier wurde bei einer Substrattemperatur von 340 °C zwar ein Einbruch in der  $\langle 111 \rangle$ -Textur, jedoch weiterhin eine Vorzugsorientierung in diese Richtung beobachtet. Die HT-CdTe-Schicht zeigt eine leichte Vorzugsorientierung in  $\langle 400 \rangle$ -Richtung. Diese wurde von J. Lusnitz [31] nicht beobachtet. Bei den Proben mit ITO-Substrat wurde eine eher statistische Orientierung für die CdTe-Schichten, die bei 520 °C präpariert wurden, bestimmt. Unterschiede könnten in einer nicht ganz identischen Temperaturmessung, aber auch in verändertem Schichtwachstum auf dem FTO-Substrat begründet sein.

### 6.1.2 Chemische und elektronische Eigenschaften der CdTe-Schichten

Einige HT- und TT-CdTe-Schichten wurden ohne das Vakuum zu verlassen direkt nach der Präparation in ein Photoelektronenspektrometer (VG-Escalab-250) transferiert. Mit monochromatisierter Mg K $\alpha$ -Strahlung wurden Röntgenphotoelektronenspektren (XPS) der Cd3d- und Te3d-Kernniveaus, sowie ein Detailspektrum des Valenzbandes aufgenommen. Spektren des Valenzbandes sowie der Sekundärelektronenkante wurden zusätzlich mit ultravioletter HeI-Strahlung (UPS) gemessen. In Abbildung 6.4 sind die Detailspektren der Cd3d<sub>5/2</sub>- und Te3d<sub>5/2</sub>-Kernniveaus, sowie die Valenzbandspektren gemessen mit MgK $\alpha$  - und HeI-Strahlung einer TT-CdTe-Schicht und einer HT-CdTe-Schicht gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Bindungsenergien der Kernniveaus nur wenig unterscheiden. Die Cd3d<sub>5/2</sub>-Emissionslinie liegt für beide Probenarten bei ca. 405,1 eV, die Te3d<sub>5/2</sub>-Emissionslinie bei 572,5 eV.

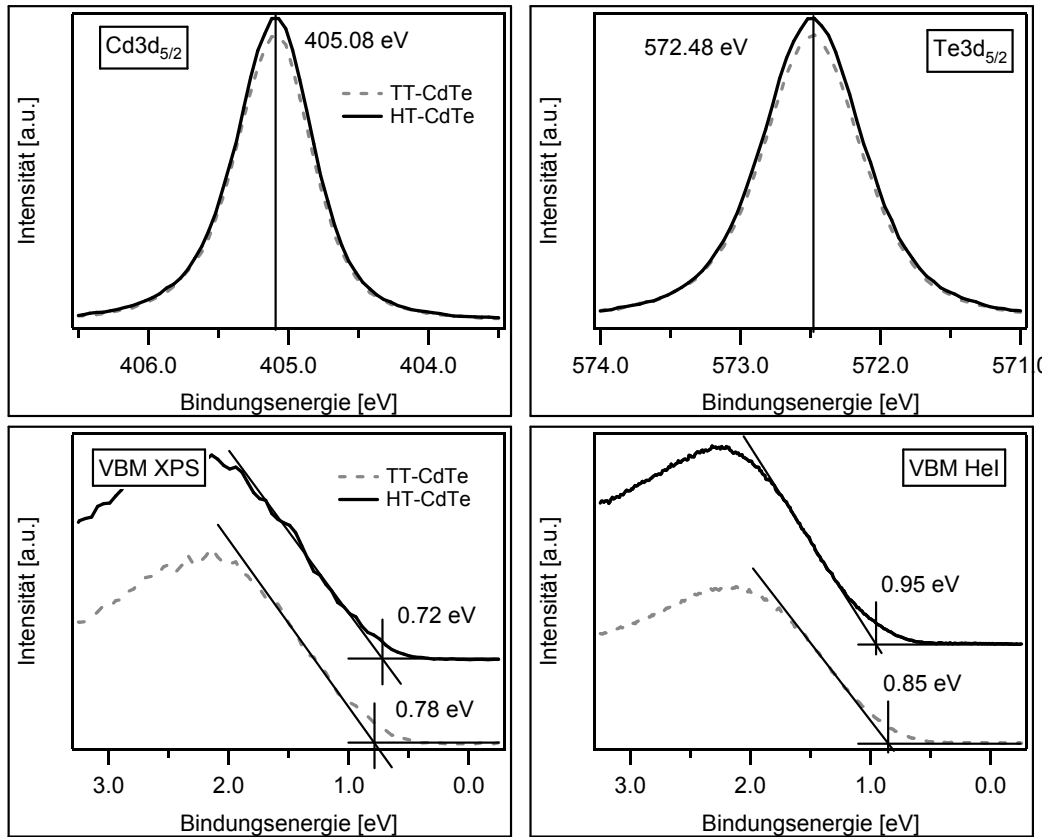


Abbildung 6.4: Detailspektren der Cd3d- und Te3d-Kernniveaus, sowie mit MgK $\alpha$ - und HeI-Strahlung gemessene Valenzbandspektren einer TT-CdTe-Schicht (gestrichelte, graue Linie) und einer HT-CdTe-Schicht (schwarze, durchgezogene Linie).

Bestimmt man die Abstände der Kernniveaus zum VBM ergeben sich Werte von 404,3 eV - 404,4 eV für die Cd3d<sub>5/2</sub>-Emission und 517,7 eV - 517,8 eV für die Te3d<sub>5/2</sub>-Emission. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von J. Fritsche [59]. Auch die Abstände der mit XPS gemessenen Valenzbandkanten vom Fermi-niveau liegen mit 0,78 eV bei der TT-CdTe-Schicht und 0,72 eV bei der HT-CdTe-Schicht nah beieinander. Wird das Valenzband jedoch mit ultravioletter Strahlung gemessen, ergeben sich mit 0,85 eV für die TT-CdTe-Schicht und 0,95 eV für die HT-CdTe-Schicht deutlich unterschiedliche Abstände des VBM zum Fermi-niveau. Darüber hinaus liegen diese Werte deutlich über den mit XPS bestimmten Werten von 0,78 eV und 0,72 eV.

Eine mögliche Erklärung dafür liegt in der höheren Oberflächenempfindlichkeit von UPS gegenüber XPS. Bei der Messung mit UPS wirken sich Oberflächenorientierungen stärker auf Form des Valenzbandes und die genaue Position der Valenzbandkante aus als bei der XPS-Messung. So kann es dazu kommen, dass die mit UPS bestimmten Werte für  $E_{VBM}$  bei den CdTe-Schichten größer sind als die mit XPS bestimmten Werte. Der große Unterschied von  $E_{VBM}$  zwischen den verschiedenen CdTe-Schichten bei der Messung mit UPS, kann aus den unterschiedlichen Vorzugsorientierungen der TT- und HT-CdTe-Schicht resultieren. Wie in Abbildung 6.3 zu erkennen, liegt bei der TT-CdTe-Schicht eine deutliche Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung vor, bei der HT-Schicht dagegen eine leichte Vorzugsorientierung in  $\langle 400 \rangle$ -Richtung. Das führt dazu, dass für die beiden CdTe-Schichten unterschiedliche Kristall-Oberflächen bevorzugt auftreten und somit auch unterschiedliche Oberflächenorientierungen beitragen. Der Einfluss dieser Oberflächenzustände wirkt sich allerdings nur bei der oberflächensensitiven Messung mit UPS aus.

Anhand der mit UPS gemessenen Sekundärelektronenkanten in Abbildung 6.5 wurden Austrittsarbeiten für das TT-CdTe und HT-CdTe bestimmt. Die Austrittsarbeit liegt für das TT-CdTe bei

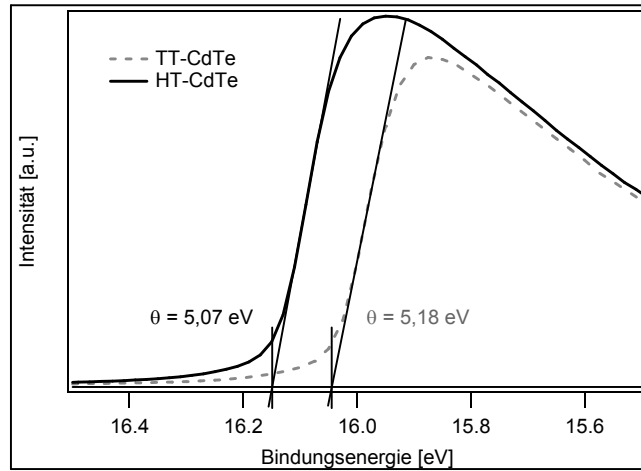


Abbildung 6.5: Mit HeI-Strahlung gemessene Sekundärelektronenkanten und daraus bestimmte Austrittsarbeiten einer TT-CdTe-Schicht (gestrichelte, graue Linie) und einer HT-CdTe-Schicht (schwarze, durchgezogene Linie).

5,18 eV für das HT-CdTe bei 5,07 eV. Der Unterschied zwischen den Austrittsarbeiten der beiden CdTe-Schichten entspricht mit 0,11 eV in etwa dem Unterschied der mit UPS gemessenen Lagen der VBK relativ zum Fermi-niveau von 0,10 eV. Der Unterschied in der Austrittsarbeit kann demnach ebenfalls mit der unterschiedlichen Lage des Fermi-niveaus an der Probenoberfläche der beiden CdTe-Schichten erklärt werden. Die Ionisationspotentiale der Schichten unterscheiden sich nicht.

## 6.2 Einfluss der CdS-Schicht und des TCO-Substrates auf das CdTe-Wachstum

Wird die CdTe-Solarzelle in Superstrat-Konfiguration hergestellt, kann das CdTe-Wachstum, insbesondere bei niedrigen Substrattemperaturen von den Eigenschaften der CdS-Schicht beeinflusst werden. Nach Romeo et al. [15] beispielsweise wächst mit HVE hergestelltes CdTe auf ebenfalls mit HVE abgeschiedenem CdS in 0,5  $\mu\text{m}$  - 1,0  $\mu\text{m}$  großen Körnern auf. CdTe-Schichten auf mit CBD hergestellten CdS-Schichten zeigten dagegen einige kleine Körner mit einem mittleren Korndurchmesser von 1  $\mu\text{m}$  und viele Körner mit einer Korngröße von ca. 5  $\mu\text{m}$ . Auch die Textur der CdTe-Schicht ist nach Romeo et al. [15] abhängig von der CdS-Herstellungsmethode. So weisen auf HVE abgeschiedenen CdS alle CdTe-Schichten eine starke  $\langle 111 \rangle$ -Textur auf. Bei CdTe-Schichten auf mit CBD hergestelltem CdS ist die Vorzugsorientierung dagegen von der Substrattemperatur während der CdTe-Deposition abhängig.

Da die Eigenschaften der CdS-Schicht auch vom verwendeten TCO-Substrat abhängen (siehe Kapitel 5.2.1), kann auch das Frontkontaktmaterial die CdTe-Schicht beeinflussen [159]. Zudem ist es möglich, dass Elemente aus dem TCO-Material, oder dem Glassubstrat in die CdS- und CdTe-Schichten hinein diffundieren und die Eigenschaften dieser Schichten verändern. In den folgenden Kapiteln werden daher die Auswirkungen verschiedener CdS-Schichten und TCO-Materialien auf die Morphologie und Textur (Abschnitt 6.2.1) sowie die chemischen und elektronischen Eigenschaften (Abschnitt 6.2.2) der CdTe-Schichten untersucht.

### 6.2.1 Morphologie und Textur der CdTe-Schichten

Die REM-Aufnahmen der CdTe-Schichten auf verschiedenen CdS-Filmen auf FTO ergaben sowohl bei TT-CdTe als auch bei HT-CdTe keine deutlichen Unterschiede. Sowohl die Kornform als auch die mittlere Korngröße, die hier ebenfalls mit dem Programm LINCE bestimmt wurde, wird von der darunter liegenden CdS-Schicht kaum beeinflusst. Auch bei der mit AFM bestimmten Rauigkeit konnte

in Rahmen der Messungenauigkeit kein Einfluss der CdS-Depositionsparameter auf die Rauigkeit der CdTe-Schicht festgestellt werden. Mittlere Korngrößen sowie Rauigkeitswerte sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. REM-Bilder der CdTe-Schichten auf A2- und C1-CdS sind Anhang A.1 zu entnehmen.

Erst der Vergleich von Proben mit FTO-Substrat und AZO-Substrat ergaben Unterschiede in der Oberflächenmorphologie und Rauigkeit. Vor allem bei den HT-CdTe-Schichten wird auf den AZO-Substraten eine deutlich abweichende Struktur der Oberfläche beobachtet. In Abbildung 6.6 sind REM-Aufnahmen von TT-CdTe und HT-CdTe-Schichten auf FTO/CdS- und AZO/CdS- Substraten einander gegenüber gestellt.

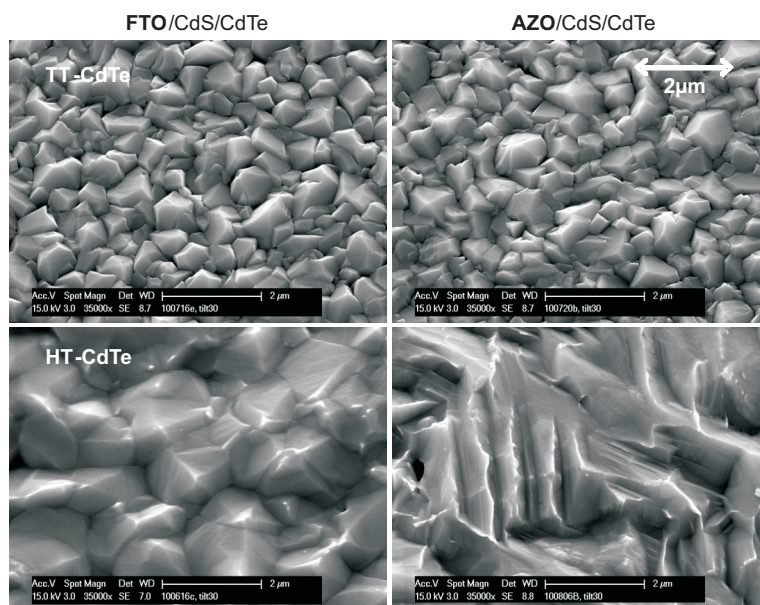


Abbildung 6.6: REM-Bilder von CdTe-Schichten auf FTO/CdS-Substraten (links) und AZO/CdS-Substraten (rechts). In der oberen Reihe sind REM-Aufnahmen der TT-CdTe-Schichten und in der unteren Reihe der HT-CdTe-Schichten gezeigt.

Tabelle 6.1: Aus AFM-Messungen bestimmte Rauigkeiten und anhand von REM-Aufnahmen bestimmte mittlere Korngrößen von TT- und HT-CdTe-Schichten auf verschiedenen TCO/CdS-Substraten.

Substrat	CdS	CdTe	RMS / nm	Korngröße / $\mu\text{m}$
TEC15	C1	TT	64	0,52
TEC15	A2	TT	66	0,56
AZO	C1	TT	55	0,48
AZO	A2	TT	64	0,56
TEC15	C1	HT	155	1,73
TEC15	A2	HT	156	1,56
AZO	C1	HT	164	-
AZO	A2	HT	168	-

Die TT-CdTe-Schichten unterscheiden sich nur wenig in Kornform und Korngröße. Auch der Vergleich der mit AFM bestimmten Rauigkeiten (Tabelle 6.1) der TT-CdTe-Schichten zeigt, dass nur die CdTe-Schicht auf AZO/C1-CdS mit  $\text{RMS} = 55 \text{ nm}$  im Vergleich mit den anderen TT-CdTe-Schichten ( $\text{RMS} = (64-66) \text{ nm}$ ) eine geringere Rauigkeit aufweist. Die REM-Aufsichten der HT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS in Abbildung 6.6 zeigen keine deutlichen Körner wie bei den Schichten auf FTO/CdS

sondern eine stark zerklüftete Oberfläche. Auch die Rauigkeiten liegen mit  $\text{RMS} = (164-168) \text{ nm}$  etwas über denen auf FTO mit  $\text{RMS} = (155-156) \text{ nm}$ . Da auf der Oberfläche keine deutlichen Korngrenzen zu erkennen sind, konnte anhand der REM-Bilder der HT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS keine mittlere Korngröße bestimmt werden. Alle anderen Werte für die mittleren CdTe-Korngrößen und RMS-Werte sind in Tabelle 6.1 zusammen gefasst. Die ungewöhnliche Oberflächenstruktur der HT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS könnte auf CdTe-Reevaporation von der noch heißen Probe nach der CdTe-Beschichtung hinweisen. Dies würde dafür sprechen, dass das CdTe bei gleichen Programmeinstellungen auf den AZO-Substraten von Schott tatsächlich eine höhere Temperatur erreicht, als auf den TEC15-Substraten von Pilkington. Grund für eine mögliche Ungenauigkeit in der Proben temperaturmessung mit dem Pyrometer könnte die Verwendung von Gläsern verschiedener Zusammensetzung als Substrat bei Pilkington und Schott sein. Eine unterschiedliche Glaszusammensetzung kann die Absorption von IR-Strahlung beeinflussen, damit den Emissionsgrad ändern und zur Anzeige der gleichen Temperatur bei unterschiedlichen tatsächlichen Temperaturen führen.

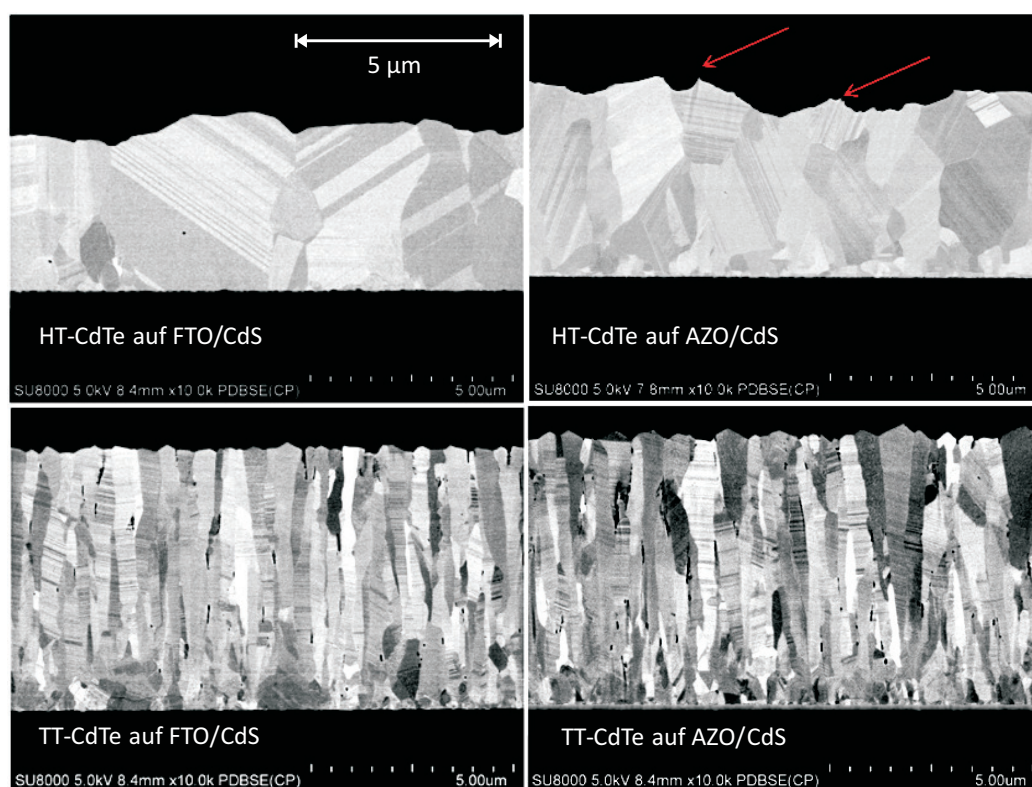


Abbildung 6.7: REM-Bilder im BSE-Kontrast von CdTe-Schichten auf FTO/CdS-Substraten (links) und AZO/CdS-Substraten (rechts). In der oberen Reihe sind die Querschnitte von HT-CdTe-Schichten und in der unteren Reihe von TT-CdTe-Schichten gezeigt.

Um zu untersuchen, ob sich die CdTe-Korngrößen und -formen auf FTO/CdS-Substraten und AZO/CdS-Substraten innerhalb der CdTe-Schicht unterscheiden, wurden auch von AZO/CdS/CdTe-Proben Querschnitte am FEP in Dresden präpariert. Die REM-Bilder dieser Querschnitte im BSE-Kontrast sind in Abbildung 6.7 gezeigt. Es sind jeweils eine TT-CdTe-Schicht und eine HT-CdTe auf FTO/CdS und AZO/CdS einander gegenübergestellt.

Auch der Vergleich der Querschnittsbilder der CdTe-Schichten auf AZO/CdS und FTO/CdS macht deutlich, dass sich die Schichten hauptsächlich in der Oberfläche des HT-CdTe unterscheiden. Wurden AZO-Substrate verwendet, können Spitzen auf der CdTe-Oberfläche beobachtet werden (in Abbildung 6.7 mit roten Pfeilen markiert), die vermutlich von CdTe-Reevaporation verursacht sind. Die Form der Körner innerhalb der CdTe-Schicht ist bei den HT-CdTe-Schichten auf beiden Substraten sehr ähnlich.

Die TT-CdTe-Schichten unterscheiden sich auch im Querschnitt in Korngröße und Kornform nicht erkennbar voneinander. Die TT-CdTe-Schichten auf beiden Substraten weisen eine mittlere laterale Korngröße von ca.  $0,7\,\mu\text{m}$  auf. Unabhängig vom Substrat scheint das CdTe auf dem CdS zunächst in sehr kleinen Körnern aufzuwachsen. Ab einer Dicke von  $0,5\,\mu\text{m}$  bis  $1\,\mu\text{m}$  wachsen kolumnare Körner auf, die senkrecht zur Substratoberfläche durch die ganze restliche Schicht reichen.

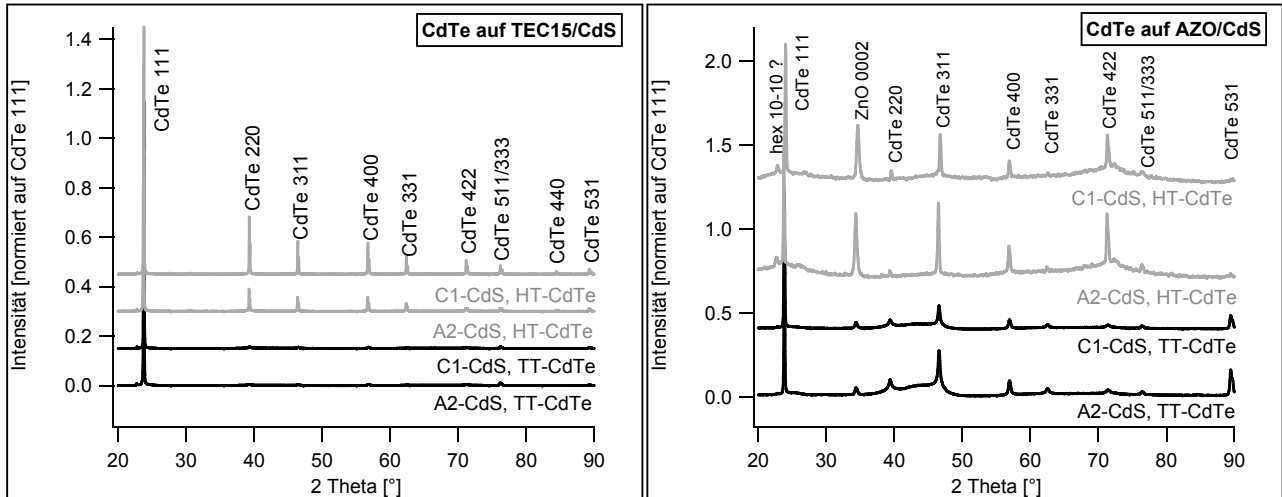


Abbildung 6.8: XRD-Messungen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie von TT-CdTe-Schichten (schwarz) und HT-CdTe-Schichten (grau) jeweils auf A2-CdS (geringe Depositionsrate) und C1-CdS (hohe Depositionsrate). Links: Als Substrat wurde das FTO-Substrat TEC15 von Pilkington verwendet. Rechts: Als Substrat wurde das AZO-Substrat von Schott verwendet. Alle Diffraktogramme sind auf den CdTe 111-Reflex normiert.

Sowohl auf AZO als auch auf FTO-Substraten wurde HT-CdTe und TT-CdTe jeweils auf C1-CdS und A2-CdS aufgedampft. Alle diese CdTe-Schichten wurden mit Röntgenbeugung in  $\theta/2\theta$ -Geometrie untersucht. Die Diffraktogramme der CdTe-Schichten sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die Reflexe der TT-CdTe-Schichten als auch die der HT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS andere Intensitätsverhältnisse zueinander haben als bei den CdTe-Schichten auf FTO/CdS. Dabei scheint für die TT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS im Gegensatz zu denen auf FTO/CdS keine deutliche Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung vorzuliegen. Darüber hinaus sind vor allem bei den HT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS kleine Reflexe bei ca.  $22,7^\circ$  zu erkennen, die möglicherweise dem  $10\bar{1}0$ -Reflex der hexagonalen Kristallmodifikation des CdTe zuzuordnen sind. Bei den Diffraktogrammen der TT-CdTe-Schichten fallen darüber hinaus Untergrund-Erhöhen bei ca.  $44^\circ$  und  $67^\circ$  auf. Diese Erhöhungen treten sowohl bei TT-CdTe auf AZO/CdS, als auch auf FTO/CdS auf, sind jedoch ausgeprägter bei den Proben bei denen das AZO-Substrat verwendet wurde. Um diese breiten, flachen Peaks besser darstellen zu können, wurden in Abbildung 6.9 die Diffraktogramme einer TT-CdTe-Schicht und einer HT-CdTe-Schicht auf C1-CdS auf AZO logarithmisch aufgetragen.

Denkbare Ursache für diese Untergrund-Erhöhen ist eine Überlagerung zweier breiter Reflexe bei  $42,7^\circ$  und  $45,4^\circ$ . Diese beiden Reflexe könnten ebenfalls von hexagonalem CdTe herrühren und wären dann den Reflexen  $10\bar{1}3$  und  $20\bar{2}0$  zuzuordnen. Breite Reflexe, die zur hexagonalen Phase gehören, weisen darauf hin, dass das CdTe auf den hexagonalen CdS-Substraten teilweise in sehr kleinen Körnern der hexagonalen Kristallmodifikation kristallisiert, wenn keine hohe Substrattemperatur bei der CdTe-Abscheidung verwendet wird. Auf den AZO-Substraten wird dieses Wachstum möglicherweise durch die starke Fasertextur des CdS in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung gefördert. Breite Reflexe der hexagonalen Kristallstruktur des CdTe könnten auch von kleinen hexagonalen Domänen herrühren. Solche Domänen können nach Luschitz [31] durch die Ansammlung von Stapelfehlern in der  $\{111\}$ -Ebene des

kubischen CdTe-Kristalls entstehen. Ähnliche breite Reflexe in Röntgendiffraktogrammen wurden für TT-CdTe-Schichten auf ITO/SnO<sub>2</sub>/CdS-Substraten beobachtet [31].

Um die Intensitätsverhältnisse der kubischen CdTe-Reflexe besser vergleichen zu können wurden mithilfe von relativen Intensitäten eines CdTe-Pulver-Diffraktogramms Texturkoeffizienten nach Gleichung 3.6 in Kapitel 3.4 ausgerechnet. In Abbildung 6.10 sind diese Texturkoeffizienten der verschiedenen CdTe-Schichten für alle beobachteten kubischen CdTe-Reflexe dargestellt. Anhand der Texturkoeffizienten der CdTe-Schichten auf den verschiedenen CdS-Schichten auf dem FTO-Substrat, kann festgestellt werden, dass die Abscheidebedingungen der CdS-Schicht die CdTe-Textur nur wenig beeinflussen. Eine leichte Tendenz ist jedoch bei den Reflexen 111 und 400 zu erkennen. Auf A2-CdS ist die CdTe-Schicht etwas mehr in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientiert, auf C1-CdS wird für den 400-Reflex dagegen ein höherer Texturkoeffizient bestimmt.

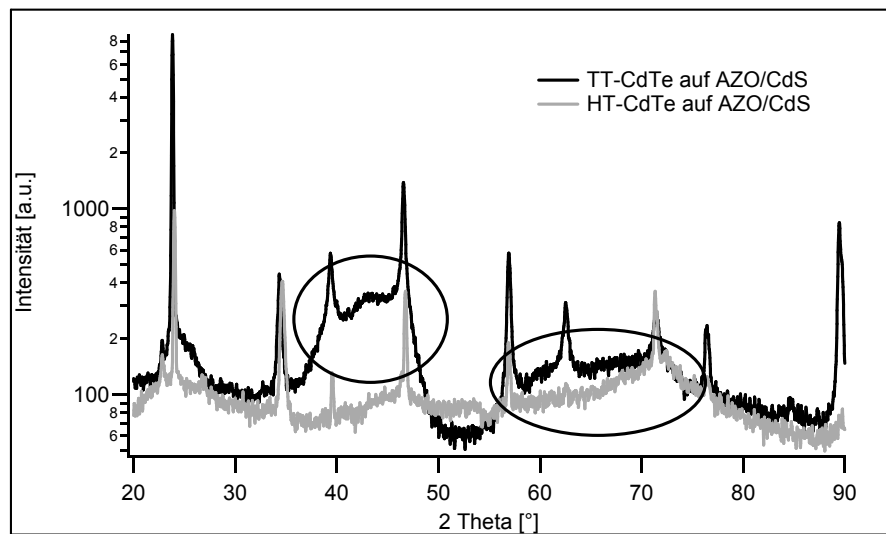


Abbildung 6.9: Röntgendiffraktogramme gemessen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie einer TT-CdTe-Schicht (schwarz) und einer HT-CdTe-Schicht (grau) in logarithmischer Darstellung. Als Substrat wurde das AZO-Substrat von Schott verwendet. Untergrunderhöhungen, die auf flache, breite Reflexe einer hexagonalen CdTe-Phase zurückzuführen sind, sind mit schwarzen Kreisen hervorgehoben. Diese breiten Reflexe könnten ein Hinweis auf eine sehr hohe Konzentration an planaren Defekten im TT-CdTe darstellen.

Vergleicht man die Texturkoeffizienten der Proben auf AZO und FTO miteinander, wird deutlich, dass die CdTe-Schichten auf AZO/CdS im Gegensatz zu denen auf FTO/CdS unabhängig von der CdTe-Substrattemperatur keine Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung aufweisen. Die HT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS zeigen eine leichte Vorzugsorientierung in  $\langle 422 \rangle$  und  $\langle 400 \rangle$ . Die TT-CdTe-Schichten dagegen eine Textur in  $\langle 531 \rangle$ -Richtung. Auch auf dem AZO-Substrat beeinflussen die verwendeten CdS-Wachstumsparameter das CdTe-Wachstum nicht erkennbar. Der Hauptunterschied zwischen den AZO/CdS- und FTO/CdS-Substraten liegt in der deutlich geringeren Rauigkeit des AZO/CdS-Substrates gegenüber dem FTO/CdS-Substrat. Darüber hinaus unterscheiden sich die CdS-Schichten auf den verschiedenen Substraten in der Textur. Das CdS auf dem AZO-Substrat ist vollständig in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung texturiert, in den Röntgendiffraktogrammen der CdS-Schichten auf FTO treten dagegen auch weitere Reflexe auf. Daraus könnte der Rückschluss gezogen werden, dass eine starke  $\langle 0001 \rangle$ -Textur des CdS zu einer eher statistischen Orientierung der CdTe-Schicht führt. Dieser Rückschluss steht allerdings im Gegensatz zu den Beobachtungen von J. Luschitz [31] zum Einfluss der CdS-Schicht auf das CdTe-Wachstum. Hier wurde vermutet, dass eine starke Textur der CdS-Schicht in  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung eine  $\langle 111 \rangle$ -Textur der darauf wachsenden CdTe fördert. Auch die vermutlich leicht erhöhte tatsächliche Substrattemperatur bei der CdTe-Abscheidung auf AZO/CdS-Substraten gegenüber der

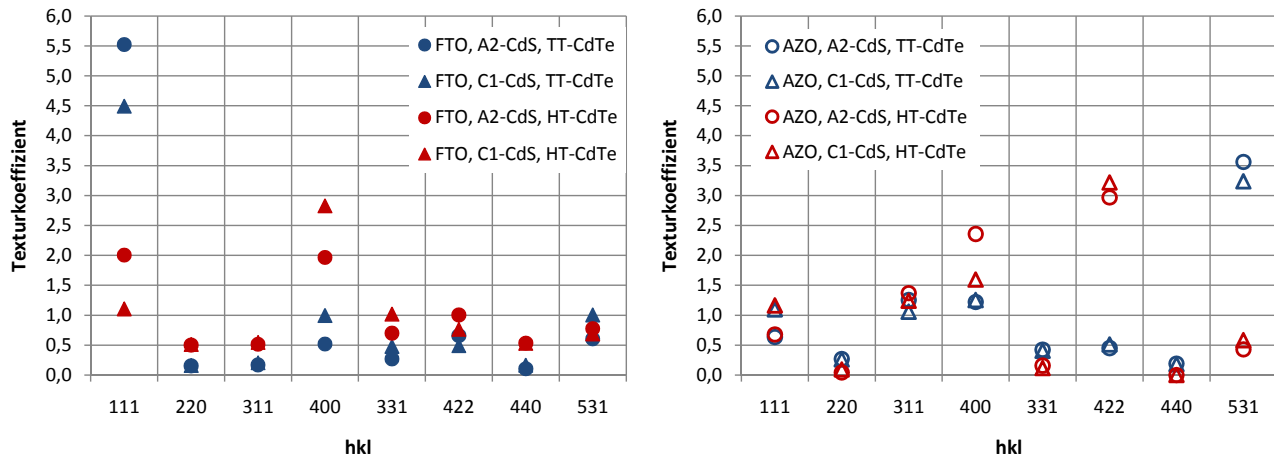


Abbildung 6.10: Texturkoeffizienten für die verschiedenen kristallographischen Orientierungen der TT-CdTe-Schichten (blaue Symbole) und der HT-CdTe-Schichten (rote Symbole). Die Texturkoeffizienten der Proben mit A2-CdS sind mit Kreisen, die der Proben mit C1-CdS mit Dreiecken markiert. Links: Als TCO-Substrat wurde das FTO-Substrat TEC15 von Pilkington verwendet. Rechts: Als Substrat wurde das AZO-Substrat von Schott verwendet. Es wurden 8 Reflexe bei der Berechnung der Texturkoeffizienten berücksichtigt. Ein Texturkoeffizient von 8 entspricht demnach einer vollständigen Orientierung in diese Richtung, ein Texturkoeffizient von 1 einer statistischen Orientierung.

Abscheidung auf FTO/CdS-Substraten kann die Textur der wachsenden CdTe-Schicht beeinflussen. Es ist allerdings davon auszugehen, dass dieser Unterschied nicht allein für die unterschiedliche Textur der CdTe-Schichten verantwortlich ist.

## 6.2.2 Chemische und elektronische Eigenschaften der CdTe-Schichten

Wie auch die CdTe-Schichten auf FTO/CdS in Abschnitt 6.1.2 wurden einige HT- und TT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS nach der Präparation direkt in ein Photoelektronenspektrometer (VG-Escalab-250) transferiert und mit XPS und UPS untersucht. Mit monochromatisierter  $Mg K\alpha$ -Strahlung wurden Übersichts-Röntgenphotoelektronenspektren, Detail-XP-Spektren der Cd3d- und Te3d-Kernniveaus, sowie Detailspektren der Valenzbänder aufgenommen. Mit ultravioletter HeI-Strahlung (UPS) wurden zudem Spektren des Valenzbands sowie der Sekundärelektronenkante gemessen. Anhand der Übersichts-Spektren konnten keine Verunreinigungen der CdTe-Oberflächen nachgewiesen werden. Aus den XP-Detail-Spektren wurden die Bindungsenergien der Kernniveaus sowie der Abstand der Valenzbandkante (VBK) vom Fermi-niveau bestimmt. Anhand des Einsatzes der Sekundärelektronenkante konnte die Austrittsarbeit ( $\phi$ ) der Probe nach Formel 3.2 in Kapitel 3.1 berechnet werden.

In Abbildung 6.11 sind die mit XPS und UPS gemessenen Valenzbandkanten sowie die Sekundärelektronenkanten der HT- und TT-CdTe-Schichten auf FTO/CdS und AZO/CdS gezeigt. Auch bei den CdTe-Schichten auf AZO/CdS fällt auf, dass mit UPS ein größerer Wert für  $E_{VBM}$  bestimmt wird, als mit XPS (Vergleiche 6.1.2). Der größte Unterschied zwischen der Messung mit XPS und UPS besteht bei der TT-CdTe-Schicht auf FTO/CdS. Diese Probe ist die einzige, die eine starke Textur in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung aufweist. Möglicherweise liegt bei dieser Textur vornehmlich eine bestimmte Oberfläche vor und bei den anderen Proben mit gemischter Textur auch eine Mischung verschiedener Oberflächen. Der Effekt der Oberflächenzustände wirkt sich bei der texturierten Probe stärker aus. Auf AZO/CdS ist diese Auswirkung der unterschiedlichen Textur der TT- und HT-CdTe-Schicht nicht so deutlich, da auch die TT-CdTe-Schicht auf AZO/CdS wie in Kapitel 6.2.1) gezeigt, eine gemischte Textur aufweist. Sowohl bei der Messung mit XPS als auch mit UPS liegen die VBM der HT-CdTe-Schichten auf



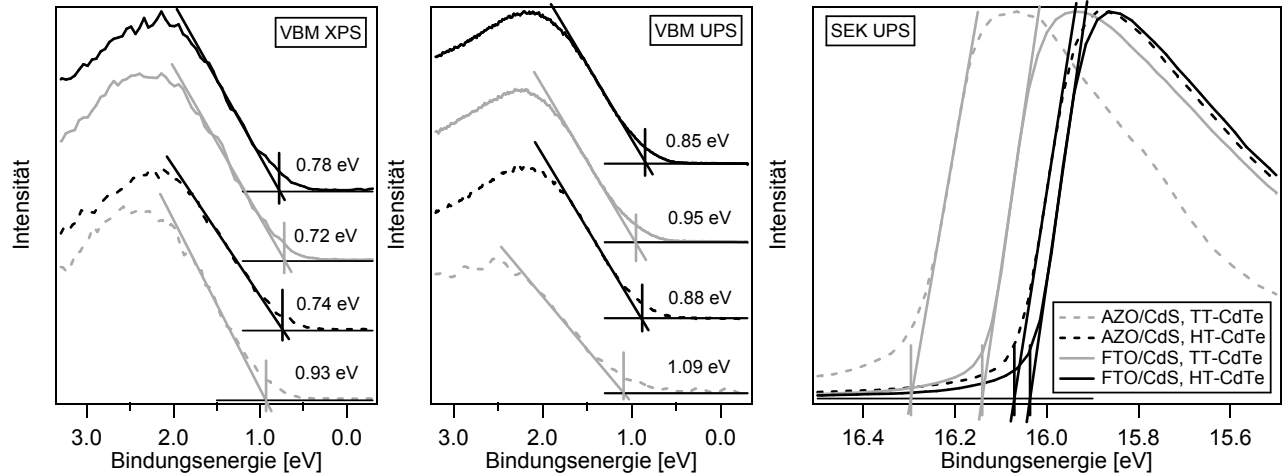


Abbildung 6.11: Photoelektronen-Detailspektren der Valenzbandkanten (VBK) gemessen mit XPS (links), der VBK gemessen mit UPS (Mitte) und der Sekundärelektronenkanten (rechts) von den verschiedenen CdTe-Schichten. Spektren der CdTe-Proben auf AZO/CdS sind mit gestrichelten Linien, auf FTO/CdS mit durchgezogenen Linien dargestellt. Die grauen Linien stellen die Spektren der HT-CdTe-Schichten, die Schwarzen die der TT-CdTe-Schichten dar.

FTO/CdS und AZO/CdS in etwa an der selben Position relativ zum Fermi-niveau. Die in Kapitel 6.2.1 beobachtete Reevaporation der CdTe-Oberfläche der HT-CdTe-Probe auf AZO/CdS führt demnach nicht zu einer Änderung der Dotierung der CdTe-Schicht an der Oberfläche oder der Oberflächenzustände. Der einzige Wert der aus der Reihe heraus fällt, wird für die TT-CdTe-Schicht auf AZO/CdS bestimmt. Hier ist der Abstand des VBM vom Fermi-niveau ( $E_{VBM}$ ) ca. 0,1 eV - 0,2 eV größer als bei den anderen CdTe-Schichten. Um zu untersuchen, ob es sich bei diesem Unterschied einzig um eine andere Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke, oder um einen Unterschied im Vakuumniveau handelt, wurden Austrittsarbeiten ( $\phi$ ) und Elektronenaffinitäten ( $\chi$ ) (Gleichung 3.3) aus den Positionen der Sekundärelektronenkanten bestimmt. Für die Berechnung der Elektronenaffinitäten wurde eine Bandlücke von 1,45 eV angenommen. Die Positionen der VBK gemessen mit XPS und UPS sowie die berechneten Austrittsarbeiten und Elektronenaffinitäten sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der aus den XPS- und UPS-Messungen bestimmten Werte für HT- und TT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS und FTO/CdS. Alle Werte sind in eV angegeben.

Substrat	CdTe	$E_{VBM}(XPS)$	$E_{VBM}(UPS)$	$E_{Bin}(Cd3d_{5/2})-E_{VBM}$	$E_{Bin}(Te3d_{5/2})-E_{VBM}$	$\phi$	$\chi$
AZO	TT	0,96	1,09	571,66	404,28	4,91	4,55
AZO	HT	0,74	0,88	571,72	404,36	5,15	4,58
TEC15	TT	0,72	0,95	571,76	404,36	5,07	4,57
TEC15	HT	0,78	0,85	571,70	404,30	5,18	4,58

Die Unterschiede in den Austrittsarbeiten der verschiedenen Proben zwischen 4,91 eV und 5,18 eV (siehe Tabelle 6.2) können ausschließlich auf eine unterschiedliche Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke zurückgeführt werden, da die Elektronenaffinitäten für alle CdTe-Schichten im Bereich um 4,6 eV liegen. Unterschiedliche Sprünge im Vakuumniveau hervorgerufen durch Oberflächen mit verschiedenen Dipoldoppelschichten würden auch in unterschiedlichen Elektronenaffinitäten resultieren.

In Tabelle 6.2 sind neben den Positionen der VBM ( $E_{VBM}$ ), den Austrittsarbeiten und Elektronenaffinitäten auch die Abstände der  $Cd3d_{5/2}$ - und  $Te3d_{5/2}$ -Kernniveaus vom VBM angegeben. Die  $Cd3d_{5/2}$ -Emission liegt bei allen Schichten ca. 571,7 eV, die  $Te3d_{5/2}$ -Emission ca 404,3 eV vom VBM

---

entfernt. Diese Ergebnisse decken sich gut mit denen von J. Fritsche [59] bestimmten Werten für CdTe auf ITO/SnO<sub>2</sub>/CdS.

---

### 6.3 Auswirkungen der CdCl<sub>2</sub>-Aktivierung auf die Eigenschaften der CdTe-Schicht

---

Die CdCl<sub>2</sub>-Aktivierung ist ein sehr wichtiger Schritt in der CdTe-Solarzellenproduktion. Alle Solarzellen-Kenngrößen, vor allem die Kurzschlussstromdichte, werden durch den Aktivierungsschritt drastisch verbessert [23, 24, 7]. Während der Aktivierung kommt es in den einzelnen Schichten und an den Grenzflächen zu verschiedenen Effekten. Die Auswirkungen des Aktivierungsschritts auf die einzelnen Schichten und Grenzflächen werden allerdings auch von den Eigenschaften der Schichten, den verwendeten Depositionsmethoden und Substraten beeinflusst. In der Literatur wird zum Beispiel von Rekristallisation und Kornwachstum in der CdTe-Schicht berichtet. Terheggen et al. [28] beobachten starkes Kornwachstum von HVE präparierten CdTe-Schichten, ein deutlich geringeres Kornwachstum dagegen für mit CSS abgeschiedene CdTe-Schichten. Romeo et al. [25] beobachten ein Zusammenschließen einiger kleiner Körner und ein Aufteilen einiger großer Körner in HVE präparierten CdTe-Schichten. Die Rekristallisation der CdTe-Schicht zeigt sich in Änderungen in der Textur bzw. der Orientierung der Körner. Nach Lusitz et al. [27] führt die Aktivierung zu einem Verlust der mit XRD bestimmten  $\langle 111 \rangle$ -Textur der mit CSS hergestellten CdTe-Schichten. Paulson und Dutta [23] beobachteten dagegen, dass die Anwesenheit von Chlor beim Aufdampfen der CdTe-Schicht das Wachstum mit  $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung fördert. Romeo et al. [25] konnten zeigen, dass für Aktivierungstemperaturen von 390 °C die starke  $\langle 111 \rangle$ -Textur der HVE präparierten CdTe-Schichten verloren geht. Wurde eine höhere Aktivierungstemperatur verwendet, trat wieder eine Textur in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung auf, allerdings nicht so deutlich wie bei den unbehandelten Proben. Neben der CdTe-Depositionsmethode, der Substrattemperatur während der Abscheidung, der Aktivierungstemperatur und -zeit wird die Rekristallisation während der Aktivierung auch von der CdS-Schicht und dem Substrat beeinflusst [25]. Mithilfe von TEM Messungen an Solarzellenquerschnitten zeigten Terheggen et al. [28], dass vor der Aktivierung ein Zusammenhang zwischen der CdS- und CdTe-Kornorientierung besteht. Der CdTe  $[1\bar{1}0]$ -Pol ist parallel zu dem CdS- $[2\bar{1}10]$ -Pol ausgerichtet. Mit dem Aktivierungsschritt geht dieser Zusammenhang verloren. Ein Heizschritt ohne CdCl<sub>2</sub> führt nach Terheggen [28] ebenfalls zu leichtem Kornwachstum aber nicht zu einer Änderung der Textur. Der Zusammenhang zwischen der CdS- und CdTe-Orientierung geht bei diesem Heizschritt nicht verloren.

Neben Kornwachstum und Rekristallisation der CdTe-Körner wird in der Literatur Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche als Auswirkung der CdCl<sub>2</sub>-Aktivierung diskutiert [160, 28, 13, 23]. Dabei wurden von Gomez-Barojas et al. [160] und Pantoja Enríquez et al. [161] mittels AES-Sputtertiefenprofilen an aktivierten CdTe/CdS-Proben sowohl eine Diffusion von S in die CdTe-Schicht als auch von Te in das CdS nachgewiesen. Terheggen et al. [28] zeigten an Solarzellenquerschnitten mit EFTEM und EDX, dass erst bei der Aktivierung, nicht jedoch bei der CdTe-Abscheidung S in die CdTe-Schicht diffundiert. Im CdTe wird dabei eine S-Konzentration von 6 at.% beobachtet. An den CdS-Korngrenzen der aktivierten Proben wurden Anreicherungen an Te, Cl und O beobachtet, was die Autoren auf die Bildung von TeCl<sub>2</sub> und CdO schließen lässt [28]. Auf die Bildung einer CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Mischphase schließen Romeo et al. [25] aus der Verringerung der mit XRD bestimmten Gitterkonstanten. Ferekides et al. [13] konnten ein Photolumineszenzband bei 820 nm beobachten, welches ebenfalls auf eine CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Mischphase mit einer verkleinerten Bandlücke zurückgeführt wird. Diese Mischphase wurde bei allen Proben beobachtet, deren CdS/CdTe-Grenzfläche bei hohen Temperaturen präpariert wurde oder die aktiviert wurden [13].

Die Verbesserung der Kurzschlussstromdichte der Solarzelle durch die CdCl<sub>2</sub>-Behandlung wird von Paulson und Dutta [23] mittels Quanteneffizienzmessungen auf zwei Effekte zurückgeführt: Zum Einen wird durch die verstärkte Interdiffusion an der Grenzfläche die CdS-Schichtdicke reduziert, was zu einer höheren Quanteneffizienz im Wellenlängenbereich unter 500 nm führt. Zum Anderen wird eine

Erhöhung der Quanteneffizienz im Bereich 500 nm - 800 nm beobachtet, welche durch eine verringerte Grenzflächenrekombination aufgrund der erhöhten Interdiffusion und der damit verbundenen Verringerung der Gitterfehlانpassung verursacht sein könnte [23]. Als weiterer Grund für diese Erhöhung der Quanteneffizienz wird eine Verbesserung des CdTe-Materials durch das Kornwachstum angegeben.

Da die Auswirkungen der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung vom Ausgangszustand der CdTe-Schicht und vom Substratmaterial abhängen können, wurden im folgenden Kapitel Morphologie und Textur der Schicht und der Grenzfläche sowohl für HT-CdTe-Schichten als auch für TT-CdTe-Schichten vor und nach dem Aktivierungsschritt untersucht. Dabei wurden FTO/CdS- und AZO/CdS-Substrate verwendet.

### 6.3.1 Morphologie und Textur der CdTe-Schichten nach der Aktivierung

Um die Auswirkungen des  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierungsschritts auf die Morphologie und Textur der CdTe-Schichten zu untersuchen, werden im folgenden AFM- und REM-Aufnahmen sowie XRD-Messungen von nicht aktivierten CdTe-Schichten denen aktivierter Proben gegenübergestellt. Abbildung 6.12 zeigt entsprechend AFM-Aufnahmen, Rauigkeiten und REM-Bilder der Oberflächen von aktivierten und nicht aktivierten CdTe-Schichten auf FTO/CdS-Substraten. Es wurden die Auswirkungen der Aktivierung sowohl auf TT-CdTe-Schichten, als auch auf HT-CdTe-Schichten untersucht.

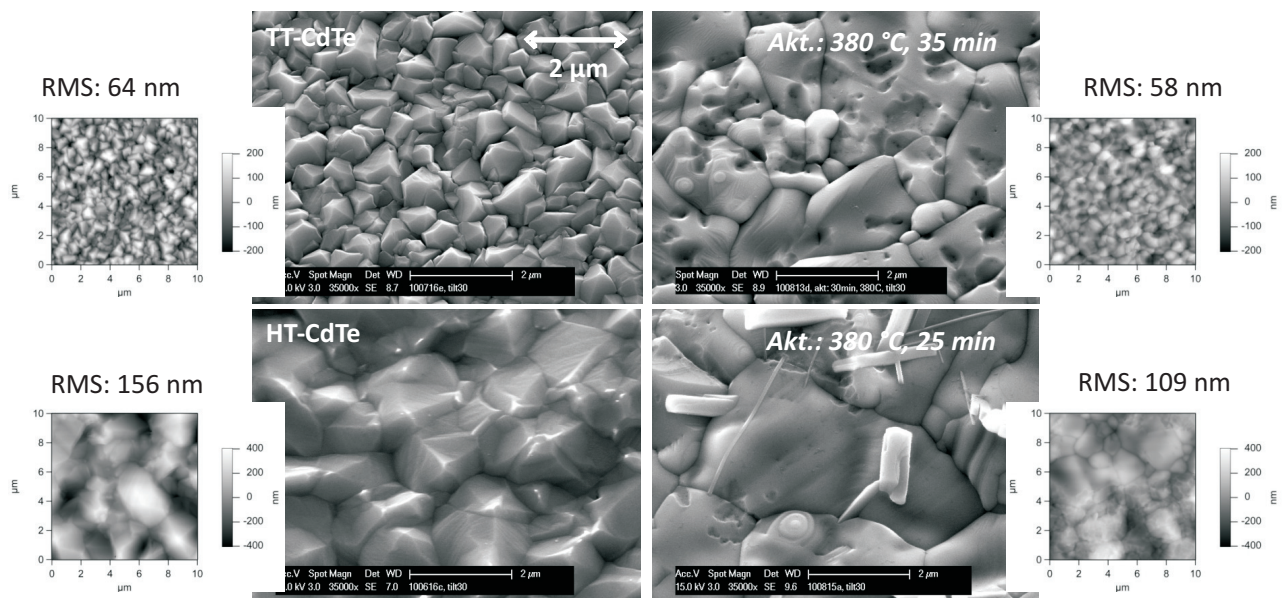


Abbildung 6.12: AFM-Aufnahmen, Rauigkeiten und REM-Bilder der Oberflächen von CdTe-Schichten auf FTO/CdS-Substraten vor (links) und nach (rechts) der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung. In der oberen Reihe sind Aufnahmen der TT-CdTe-Schichten und in der unteren Reihe der HT-CdTe-Schichten gezeigt.

Wie schon in Kapitel 6.1.1 beobachtet, zeigen die nicht aktivierten TT-CdTe-Schichten im Vergleich zu den HT-CdTe-Schichten eine geringere Korngröße und Oberflächenrauigkeit. Der Aktivierungsschritt führt bei beiden Schichtarten zu Kornwachstum. Dieser Effekt ist bei den feinkörnigen TT-CdTe-Schichten allerdings ausgeprägter. Dennoch wird auch nach der Aktivierung mit  $2,1 \mu\text{m}$  eine etwas geringere mittlere Korngröße an der Oberfläche für die TT-CdTe-Schichten bestimmt als bei den aktivierten HT-CdTe-Schichten ( $2,9 \mu\text{m}$ ).

Die Oberflächen HT- und TT-CdTe-Schicht (in Abbildung 6.12, links) sind vor dem Aktivieren facettiert. Nach dem Aktivieren erscheint die Oberfläche der Körner in Abbildung 6.12 in beiden Fällen abgerundet. Dabei verringert sich auch die mit AFM bestimmte Rauigkeit der Oberflächen etwas. Bei

der TT-CdTe-Schicht von im Mittel 64 nm auf 58 nm, bei der HT-CdTe-Schicht von im Mittel 156 nm auf 109 nm. Dabei wird deutlich, dass die Oberflächenrauigkeit der TT-CdTe-Schichten auch nach der Aktivierung deutlich geringer ist, als bei HT-CdTe-Schichten. Es sollte mit TT-CdTe-Schichten also eher möglich sein dünnere Absorberschichten zu verwenden, ohne dabei das Entstehen von "pinholes" und Kurzschlüssen zu riskieren.

In Abbildung 6.13 sind REM-Querschnittsbilder von nicht aktivierten CdTe-Schichten auf TEC15-Substraten mit CdS-Schicht und von ganzen Solarzellen ebenfalls mit TEC15-Substraten einander gegenüber gestellt. In der oberen Reihe sind die Querschnitte von TT-CdTe-Schichten, in der unteren von HT-CdTe-Schichten gezeigt. Die REM-Bilder wurden mit rückgetreuten Elektronen am FEP in Dresden gemessen. Dabei wird sowohl ein Elementkontrast, zum Beispiel zwischen CdS und CdTe, als auch ein Channeling-Kontrast zwischen unterschiedlich orientierten Körnern beobachtet. Darüber hinaus werden durch den Channelling-Kontrast Zwillingskorngrenzen sichtbar.

Bei der Hochtemperatur CdTe-Schicht ändert sich während der Aktivierung nur wenig. Die globularen Körner, zu erkennen in Abbildung 6.13, mit einer lateralen Korngröße von im Mittel  $1,4\ \mu\text{m}$ , scheinen ihre Kornform nur wenig zu verändern oder zu wachsen. Nach der Aktivierung wird eine mittlere laterale Korngröße von  $1,6\ \mu\text{m}$  bestimmt. Für die nicht aktivierte TT-CdTe-Schicht werden in Abbildung 6.13 kolumnare Körner mit einer lateralen mittleren Korngröße von  $0,6\ \mu\text{m}$  beobachtet. Während des Aktivierungsschritts rekristallisieren die Körner zu globularen Körnern mit einer lateralen Korngröße von im Mittel  $1,6\ \mu\text{m}$ . Die TT-CdTe-Schicht sieht nach dem Aktivieren bezüglich Kornform und Korngröße aus wie die aktivierte HT-CdTe-Schicht. In Abbildung 6.13 rechts ist allerdings zu erkennen, dass die Oberflächenrauigkeit für die aktivierte TT-CdTe-Schicht geringer ist als für die aktivierte HT-CdTe-Schicht. Diese Beobachtung deckt sich mit den Rauigkeitswerten, die mithilfe von AFM-Messungen bestimmt wurden (Abbildung 6.12). Die hohe Porosität entlang der Korngrenzen der TT-CdTe-Schicht wird durch die Aktivierung deutlich reduziert. Die aktivierte TT-CdTe-Schicht weist lediglich einige geschlossene, runde Poren innerhalb der Körner auf.

Für alle CdTe-Schichten wird in Abbildung 6.13 eine hohe Dichte an Zwillingskorngrenzen beobachtet. Die höchste Dichte scheint bei der nicht aktivierten TT-CdTe-Schicht vorzuliegen. Ein Vergleich der Querschnitte der unaktivierten und aktivierten TT-CdTe-Schicht deutet auf eine Reduzierung der Dichte an Zwillingen durch die Aktivierung hin. Eine genauere Einschätzung der Dichte an Zwillingskorngrenzen anhand der REM-Querschnitte ist allerdings nicht möglich, da davon auszugehen ist, dass sich planare Defekte wie Zwillinge vor allem in der dichtest gepackten Ebene und damit in der 111-Ebene bilden. Ist die Probe wie im Fall der unaktivierten TT-CdTe-Schicht stark  $\langle 111 \rangle$ -fasertexturiert, schneidet der Probenquerschnitt in nahezu jedem Korn die 111-Ebenen. Somit werden Zwillinge in dieser Ebene im Querschnitt immer sichtbar. Loginov et al. [162] beobachteten ebenfalls eine Verringerung an Defekten wie Stapelfehler und Versetzungen in mit CSS abgeschiedenem CdTe durch die  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung. Al-Jassim et al. [72] wiederum beschreiben eine Zunahme an planaren Defekten, aber eine Abnahme an Versetzungen in CSS-CdTe durch die Aktivierung bei einer höheren Aktivierungstemperatur von  $430\ ^\circ\text{C}$ .

Abbildung 6.14 zeigt REM-Querschnittsbilder im BSE-Kontrast von nicht aktivierten CdTe-Schichten und ganzen Solarzellen auf AZO/CdS-Substraten. Wie auch auf FTO/CdS weisen die unaktivierten TT-CdTe-Schichten kolumnare Körner, die HT-Schichten große, globulare Körner auf. Auch auf diesem Substrat ändert die Aktivierung an der Kornform und Korngröße der HT-CdTe-Schichten wenig. Bei der TT-CdTe-Schicht führt der Aktivierungsschritt allerdings wie auf dem FTO-Substrat zu Rekristallisation und Kornwachstum. Im Mittel erscheinen die Körner der aktivierten TT-CdTe-Schicht auf AZO/CdS (Abbildung 6.14, oben rechts) jedoch kleiner als auf FTO/CdS (Abbildung 6.14, oben links). Die TT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS wurden nur 30 min bei  $380\ ^\circ\text{C}$  aktiviert und nicht wie die vergleichbaren Schichten auf FTO für 35 min. Möglicherweise ist die Rekristallisation der Körner durch die Aktivierung bei den TT-CdTe-Proben auf AZO noch nicht völlig abgeschlossen und verursacht dadurch die schlechteren Wirkungsgrade (siehe Kapitel 7.3).

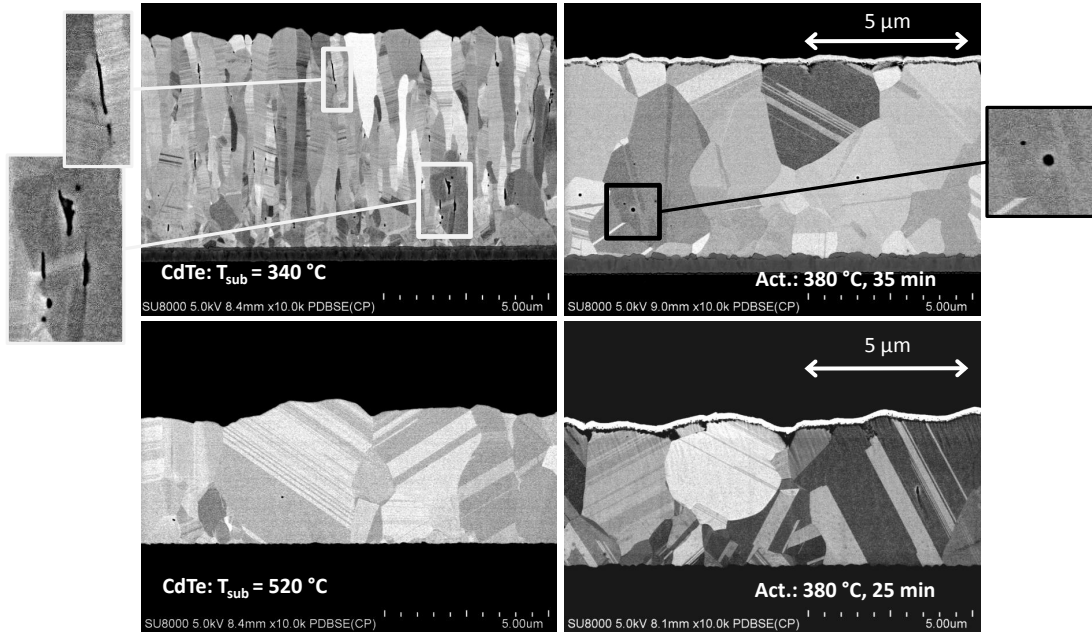


Abbildung 6.13: REM-Querschnittsbilder im BSE-Kontrast von CdTe-Schichten auf FTO/CdS-Substraten. Links: Querschnitte nicht aktivierter Schichten. Rechts: Querschnitte ganzer Solarzellen (mit  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung und Rückkontakt). In der oberen Reihe sind die Querschnitte von TT-CdTe-Schichten und in der unteren Reihe von HT-CdTe-Schichten gezeigt. Am Rand sind jeweils Ausschnitte mit Poren in den TT-CdTe-Schichten vor und nach der Aktivierung vergrößert dargestellt.

Zudem fallen bei Querschnittsbildern der ganzen Zellen auf dem AZO-Substrat dunkel erscheinende Pfade an den CdTe-Korngrenzen vor allem auf der Rückkontaktseite auf, welche bei den vergleichbaren Schichten auf FTO-Substraten (Abbildung 6.13) nicht zu erkennen sind. In Abbildung 6.14 ist dieses Phänomen am rechten Rand der Abbildung vergrößert dargestellt. Die dunklen Pfade weisen möglicherweise auf eine Versprödung oder Risse an den Korngrenzen verursacht durch den Aktivierungs- oder Ätzschritt hin. Es ist bekannt, dass bei dem Ätzschritt mit der NP-Ätze bevorzugt die Korngrenzen angeätzt werden und sich an den entsprechenden Stellen durch selektives Ätzen Tellur bildet [146]. Das Tellur könnte an Luft oxidieren und würde als Oxid im Elementkontrast der BSE-Bilder dunkel erscheinen. Bei dieser Erklärung stellt sich allerdings die Frage, warum das bevorzugte Ätzen an den Korngrenzen für CdTe-Schichten auf AZO/CdS wesentlich stärker ausfällt als bei den CdTe-Schichten auf FTO/CdS. Besonders bei den Zellen mit TT-CdTe reichen diese dunklen Pfade oder Risse teilweise durch die ganze CdTe-Schicht bis zum CdS.

Die CdS-Schicht auf dem AZO-Substrat ändert sich, wie schon in Kapitel 5.2.1, Abbildung 5.28 gezeigt, im Gegensatz zur CdS-Schicht auf dem TEC15-Substrat, kaum mit der Aktivierung. Die CdS-Schicht auf dem AZO-Substrat erscheint auch nach der Aktivierung homogen und dicht. Allerdings kommt es zu Delamination der CdS-Schicht vom AZO-Substrat. An den Stellen, an denen die Risse oder dunklen Pfade bis zur CdS-Schicht reichen, scheint es sogar zu einer Auflösung des AZO-Frontkontaktes zu kommen. Diese Probleme sind ebenfalls in Abbildung 6.14 an rechten Rand vergrößert dargestellt. Eine mögliche Ursache für die Delamination und Auflösung des AZO-Substrates könnte die Diffusion von Chlorionen aus der Aktivierungslösung bis zum Frontkontakt sein. Zusammen mit Wasserstoff aus dem Lösungsmittel der Aktivierungslösung, aus der Luft, oder der AZO-Schicht selbst könnte sich hier Salzsäure bilden, welche den AZO-Frontkontakt angreifen kann [163]. Da das AZO-Substrat an den Durchstoßpunkten der dunklen Pfade an den CdTe-Korngrenzen vermehrt aufgelöst wird, kann vermutet werden, dass entlang dieser Pfade oder Risse eine erhöhte Diffusion von Chlor und/oder

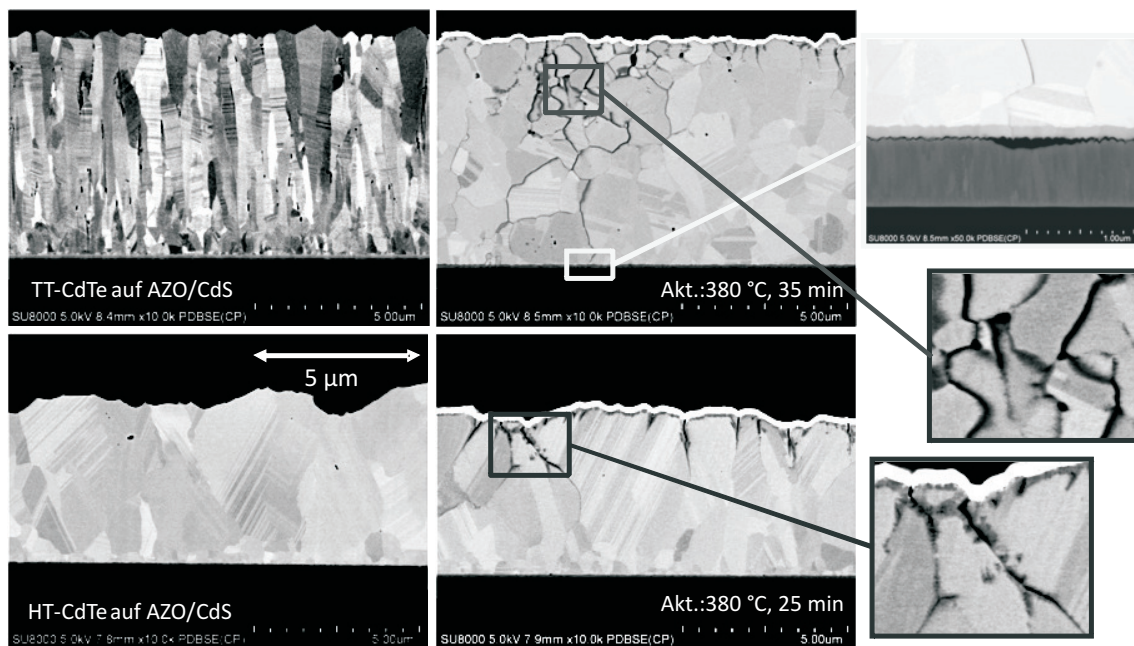


Abbildung 6.14: REM-Querschnittsbilder im BSE-Kontrast von CdTe-Schichten auf AZO/CdS-Substraten. Links: Querschnitte nicht aktivierter Schichten. Rechts: Querschnitte ganzer Solarzellen (mit  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung und Rückkontakt). In der oberen Reihe sind die Querschnitte von TT-CdTe-Schichten und in der unteren Reihe von HT-CdTe-Schichten gezeigt. Die bei der Verwendung von AZO-Substraten auftretenden Probleme während der Aktivierung (Delamination an der AZO/CdS-Grenzfläche, Auflösen des AZO-Substrates und Risse oder Versprödung an den Korngrenzen der CdTe-Schicht) sind an rechten Rand vergrößert dargestellt.

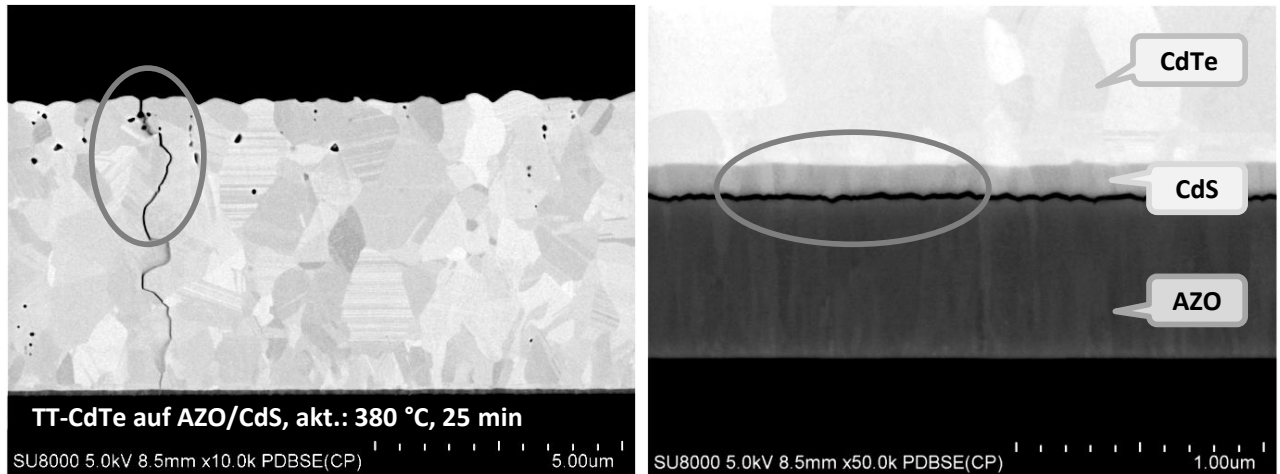


Abbildung 6.15: REM-Querschnittsbilder im BSE-Kontrast von einer aktivierten aber nicht geätzten TT-CdTe-Schicht auf AZO/CdS-Substrat. Links: CdTe-Schicht mit ersten erkennbaren Rissen in der Schicht. Rechts: Vergrößerung des Bereichs um die CdS-Schicht. Delamination an der AZO/CdS-Grenzfläche ist bereit nach der Aktivierung zu erkennen.

Wasserstoff auftreten kann. Aber auch der umgekehrte Schluss ist möglich. Demnach entstehen die dunklen Pfade oder Risse an den Korngrenzen an denen erhöhte Diffusion vorliegt. Möglicherweise ist das Auflösen des AZO-Substrates unter der CdS-Schicht auch die Ursache dafür, dass das CdS auf AZO nicht wie auf FTO während der Aktivierung Löcher bildet (siehe Kapitel 5.2.1, Abbildung 5.28). Wird die AZO-Schicht aufgelöst wird auch Sauerstoff frei. Wie Wu et al. [164] zeigen konnten, unterdrückt eine Sauerstoffdotierung der CdS-Schicht die Diffusion von Te in das CdS und damit die Bildung einer  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ -Mischphase. Dabei werden die sauerstoffdotierten CdS-Schichten während der Aktivierung weniger verbraucht und es bilden sich keine Löcher in der Schicht [164]. In die CdS-Schicht diffundierter Sauerstoff könnte demnach die Ursache dafür sein, dass sich die CdS-Schichten auf AZO-Substraten während der Aktivierung kaum verändern.

Um zu untersuchen, ob die Risse in der CdTe-Schicht und die Delamination an der AZO/CdS-Grenzfläche durch den Aktivierungsschritt oder den Ätzschritt verursacht werden, wurden Querschnitte einer aktivierten, aber nicht geätzten TT-CdTe-Schicht auf AZO/CdS präpariert. Jeweils ein REM-Bild im BSE-Kontrast der CdTe-Schicht und der CdS-Schicht dieser Probe ist in Abbildung 6.15 gezeigt. In Abbildung 6.15 ist deutlich zu erkennen, dass schon nach dem Aktivierungsschritt vereinzelt Risse entlang der Korngrenzen durch die ganze CdTe-Schicht auftreten. Dunkle Ränder und Bereiche an allen Korngrenzen in der Nähe der CdTe-Oberfläche wie bei der aktivierten und geätzten Schicht in Abbildung 6.14 oben rechts sind allerdings nicht zu erkennen. Die Ursache der Delamination an der AZO/CdS-Grenzfläche liegt allerdings eindeutig im Aktivierungsschritt. Denn auch bei der nur aktivierten, aber nicht geätzten Probe kann in Abbildung 6.14, rechts Delamination beobachtet werden.

Neben Rekristallisation und Kornwachstum wird als Auswirkung der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung in der Literatur Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche diskutiert [26, 28, 160]. Diese Durchmischung soll Spannungen an der Grenzfläche abbauen und dadurch die Dichte an Grenzflächendefekten reduzieren [25, 23]. Um mögliche Spannungen an der CdS/CdTe-Grenzfläche zu untersuchen wurden TEM-Hellfeldaufnahmen der Grenzflächen nicht aktivierter und aktivierter Proben erstellt. Die Proben wurden dafür mithilfe eines Tripodsystems und kurzem Ionendünne präpariert. Die Präparation der TEM-Proben ist in Kapitel 3.3.2 genauer beschrieben. In Abbildung 6.16 sind TEM-Aufnahmen der CdS/CdTe-Grenzfläche einer aktivierten und einer nicht aktivierten HT-CdTe-Probe in zwei Vergrößerungen dargestellt.



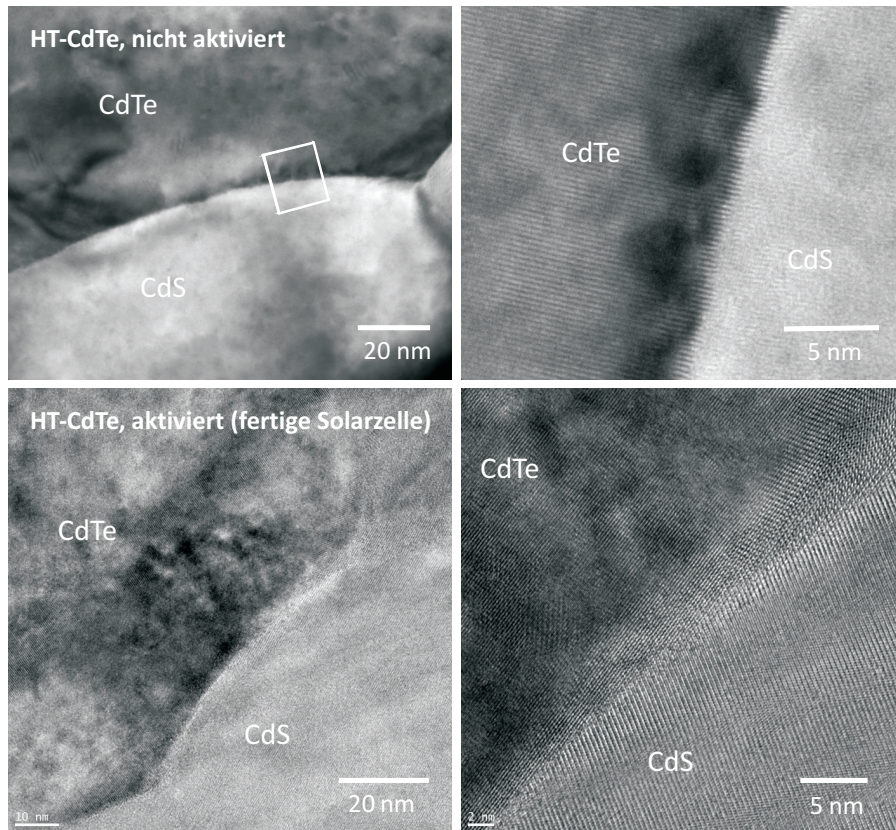


Abbildung 6.16: TEM-Aufnahmen der CdS/CdTe-Grenzfläche einer nicht aktivierten und einer aktivierten Probe. Bei beiden Proben wurde HT-CdTe verwendet. Verspannungen im CdTe an der CdS/CdTe-Grenzfläche der nicht aktivierten Probe erscheinen dunkel.

Bei der nicht aktivierten Probe sind in den TEM-Aufnahmen an der CdS/CdTe-Grenzfläche Verspannungen deutlich als dunkle Bereiche zu erkennen (siehe Abbildung 6.16, oben). Diese Verspannungen scheinen bei der aktivierten Probe in Abbildung 6.16, unten reduziert. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Aktivierungsschritt zu einer Verringerung der Verspannungen an der CdS/CdTe-Grenzfläche führt.

Ein direkter Nachweis der Interdiffusion an der Grenzfläche konnte in dieser Arbeit auch anhand der TEM-Querschnitte nicht erbracht werden. Die Diffusion von S in das CdTe-Material wurde in der Literatur allerdings bereits mit AES-Sputtertiefenprofilen [160], XPS-Sputtertiefenprofilen [29] und einer Kombination von TEM und EDS-Elementkarten an Querschnitten [28] nachgewiesen.

Um die Auswirkungen der Rekristallisation während der Aktivierung auf die Vorzugsorientierungen der CdTe-Schichten zu untersuchen, wurden XRD-Messungen an aktivierten TT- und HT-CdTe-Schichten durchgeführt und den XRD-Messungen an entsprechenden nicht aktivierten Schichten gegenübergestellt. In Abbildung 6.17 ist eine solche Gegenüberstellung von XRD-Messungen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie an CdTe-Schichten auf FTO/CdS (links) und AZO/CdS (rechts) gezeigt. Zum Vergleich sind jeweils die Positionen und relativen Höhen der Reflexe eines CdTe-Pulverdiffraktogramms [158] als Linien hinzugefügt. Um mögliche Vorzugsorientierungen besser zu erkennen wurden auch von den aktivierten CdTe-Schichten wie von den nicht aktivierten Schichten (siehe Kapitel 6.1) Texturkoeffizienten berechnet. Diese Texturkoeffizienten der nicht aktivierten und aktivierten CdTe-Schichten sind in Abbildung 6.18 für alle 8 beobachteten Reflexe gezeigt. Auch hier wurde auf die Berechnung eines Texturkoeffizienten für den 511-Reflex verzichtet, da dieser Reflex mit dem 333-Reflex überlappt.

Sowohl bei den Proben auf AZO als auch bei denen auf FTO sind die stärksten Veränderungen mit der Aktivierung in den Röntgendiffraktogrammen der TT-CdTe-Schichten zu erkennen (siehe Abbildung 6.17). Bei den TT-CdTe-Schichten auf FTO nimmt die starke Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung



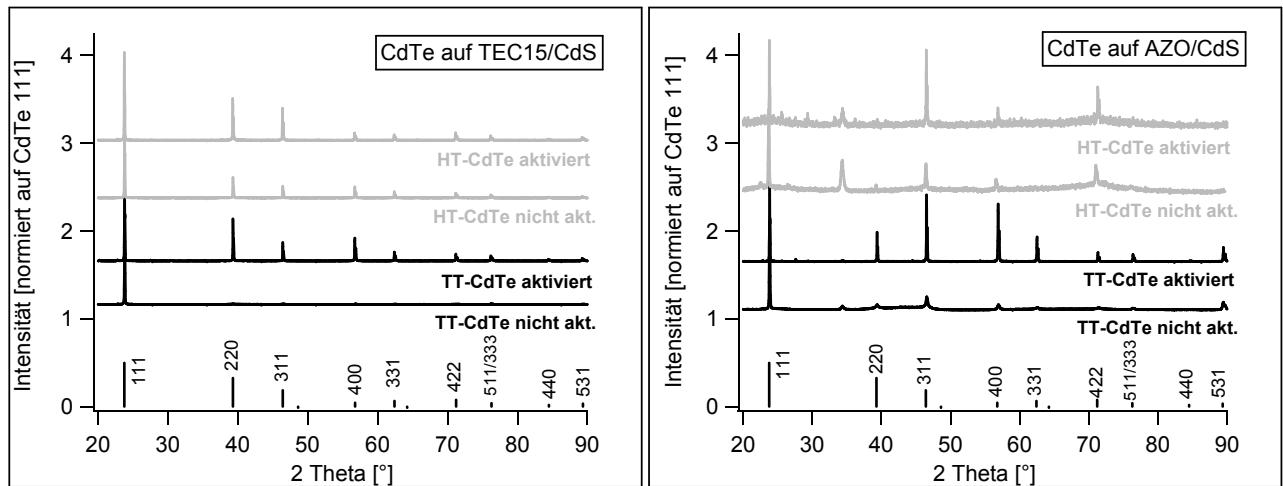


Abbildung 6.17: XRD-Messungen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie von TT-CdTe-Schichten (schwarz) und HT-CdTe-Schichten (grau) jeweils vor und nach der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung. Links: Als Substrat wurde das FTO-Substrat TEC15 von Pilkington verwendet. Rechts: Als Substrat wurde das AZO-Substrat von Schott verwendet. Alle aktivierten TT-CdTe-Schichten wurden 30 min, alle HT-Schichten 20 min bei 380 °C aktiviert.

mit der Aktivierung ab. Die Reflexe 220, 311, 400, 422 und 531 gewinnen mit der Aktivierung an Intensität. Bei der nicht aktivierten TT-CdTe-Schicht auf AZO/CdS sind ein starker 111- und 531-Reflex zu erkennen. Bei der entsprechenden aktivierten Schicht zeigen die Reflexe der 220, 311, 400 und 422 relativ zu denen der unaktivierten Probe eine erhöhte Intensität. Um von einer Vorzugsorientierung oder Textur in eine bestimmte Richtung sprechen zu können, müssen die Reflexe, wie bei den Texturkoeffizienten in Abbildung 6.18, auf die relativen Intensitäten der Reflexe eines statistisch orientierten Pulvers gewichtet werden.

Auf FTO wird eine  $\langle 111 \rangle$ -Textur der TT-CdTe-Schicht während der Aktivierung in eine  $\langle 400 \rangle$ -Textur, ähnlich der Vorzugsorientierung der nicht aktivierten HT-CdTe-Schicht, umgewandelt. Bei der HT-CdTe-Schicht auf FTO/CdS führt die Aktivierung zu einer nahezu statistischen Orientierung ähnlich der Orientierung der Körner in einem Pulver. In Abbildung 6.18 äußert sich das darin, dass bei der aktivierten HT-CdTe-Schicht auf FTO/CdS alle Texturkoeffizienten einen Wert von etwa 1 erreichen. Bei den CdTe-Schichten auf AZO/CdS dagegen liegt schon vor der Aktivierung weder bei der HT-CdTe-Schicht noch bei der TT-CdTe-Schicht eine  $\langle 111 \rangle$ -Textur vor. Die TT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS zeigen dafür schon vor dem Aktivierungsschritt eine Vorzugsorientierung in  $\langle 400 \rangle$ -Richtung. Diese Textur wandelt sich mit der Aktivierung in eine leichte  $\langle 531 \rangle$ -Vorzugsorientierung. Bei den HT-CdTe-Proben auf AZO/CdS bewirkt die Aktivierung keine merkliche Änderung in der Orientierung der Körner. Sowohl vor als auch nach der Aktivierung wird für den 422-Reflex der höchste Texturkoeffizient berechnet. Auch die Intensitäten der anderen Reflexe ändern sich nur wenig. Lediglich die Intensität des 311-Reflexes nimmt relativ zu den anderen Reflexen etwas ab.

Neben den veränderten Intensitäten der Reflexe vor und nach der Aktivierung fällt bei Röntgendiffraktogrammen der TT-CdTe-Schichten in Abbildung 6.17 auf, dass die in Abschnitt 6.2.1 beobachtete Erhöhung bei ca. 44° und 65° nach der Aktivierung deutlich reduziert ist. Um diesen Effekt deutlicher zu zeigen, sind in Abbildung 6.19 die Röntgendiffraktogramme der nicht aktivierten und der aktivierten TT-CdTe-Schicht auf AZO/CdS logarithmisch aufgetragen. Die Erhöhung bei 44° kann einer Überlagerung der sehr breiten Reflexe  $10\bar{1}3$  und  $20\bar{2}0$  der hexagonalen CdTe-Modifikation zugeordnet werden. Diese breiten Reflexe könnten entweder von sehr kleinen Körnern, oder hexagonalen Domänen herrühren. Kleine hexagonale Domänen können nach Lusitz [31] durch die Ansammlung von Stapelfehlern in der (111)-Ebene des kubischen CdTe-Kristalls entstehen. Handelt es sich um eine solche

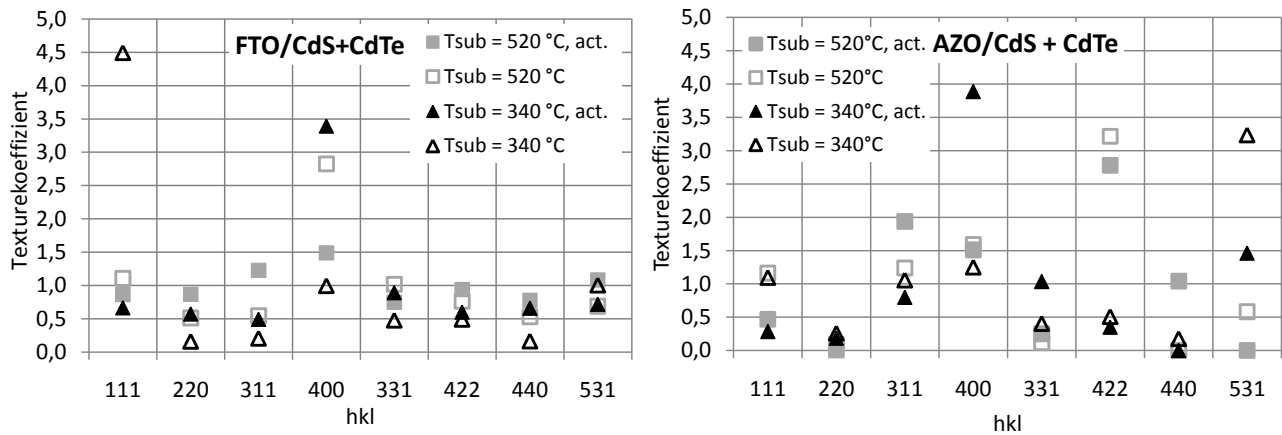


Abbildung 6.18: Texturkoeffizienten für die verschiedenen kristallographischen Orientierungen der TT-CdTe-Schichten (schwarze Dreiecke) und der HT-CdTe-Schichten (graue Quadrate) jeweils vor (unausgefüllte Symbole) und nach (ausgefüllte Symbole) der Aktivierung. Links: Als TCO-Substrat wurde das FTO-Substrat TEC15 von Pilkington verwendet. Rechts: Als Substrat wurde das AZO-Substrat von Schott verwendet. Alle aktivierten TT-CdTe-Schichten wurden 30 min, alle HT-Schichten 20 min bei 380 °C aktiviert. Es wurden 8 Reflexe bei der Berechnung der Texturkoeffizienten berücksichtigt. Ein Texturkoeffizient von 8 entspricht demnach einer vollständigen Orientierung in diese Richtung, Texturkoeffizienten von 1 einer statistischen Orientierung der Körner.

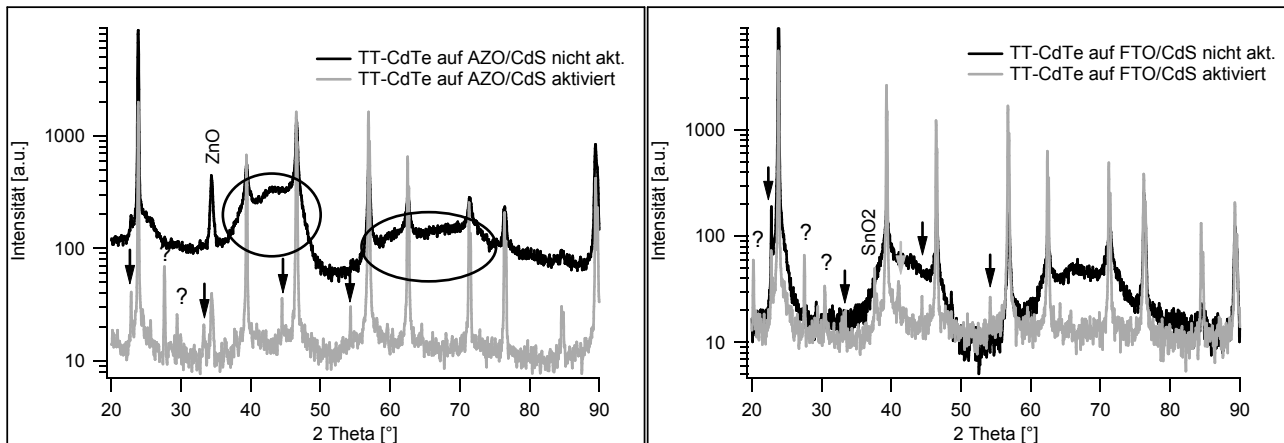


Abbildung 6.19: XRD-Messungen in  $\theta/2\theta$ -Geometrie von TT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS (links) und FTO/CdS (rechts) vor (schwarz) und nach (grau) der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung in logarithmischer Darstellung. Mit schwarzen Kreisen wurden Erhöhungen des Untergrunds markiert, die einer Überlagerung sehr breiter hexagonaler Reflexe zugeordnet werden können. Mögliche Ursache für diese breiten Reflexe sind sehr kleine Körner oder Ansammlungen von Stapelfehlern in der {111}-Ebene, die hexagonale Domänen bilden. Die Pfeile markieren Reflexe einer hexagonalen Phase, die nach dem Aktivierungsschritt auftritt. Es wird angenommen, dass es sich dabei um eine  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase handelt, verschiedene Oxide und Chloride auf der Oberfläche sind jedoch auch nicht auszuschließen.

Ansammlung von Stapelfehlern, bedeutet eine Reduktion der Untergrunderhöhungen, dass die Stapelfehlerdichte bei der Rekristallisation während der Aktivierung reduziert wird. Gleichzeitig ist in der logarithmischen Auftragung (Abbildung 6.19) zu erkennen, dass zu den Reflexen der kubischen CdTe-Modifikation bei der aktivierten Probe eine Reihe weiterer kleiner Reflexe hinzukommt. Die Reflexe bei  $22,8^\circ$ ,  $33,2^\circ$ ,  $44,4^\circ$ , und  $54,3^\circ$  könnten dabei den Reflexen  $10\bar{1}0$ ,  $10\bar{1}2$ ,  $10\bar{1}3$  und  $10\bar{1}5$  der hexagonalen CdTe-Modifikation zugeordnet werden. Alle Reflexpositionen liegen jedoch bei größeren Winkeln als die Reflexpositionen des CdTe-Pulvers. Diese Abweichung steigt mit größeren Winkeln an. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die Bildung einer hexagonalen  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase durch Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche und den CdTe-Korngrenzen. Nimmt man eine lineare Verringerung der Gitterebenenabstände mit zunehmendem S-Anteil im CdTe an, ergibt sich aus den Positionen der beobachteten hexagonalen Reflexe ein S-Anteil von ca. 20 at.%. Einzig die Position des  $10\bar{1}3$ -Reflexes fügt sich in diese Theorie schlecht ein, da dieser Reflex zu stark zu größeren Winkeln verschoben ist. Moutinho et al. [55] beobachteten ebenfalls zusätzliche Reflexe nach der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung von mit HVE abgeschiedenen CdTe-Schichten, die allerdings einer kubischen  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase zugeordnet wurden. Der aus der Verschiebung der Reflexe bestimmte S-Anteil im CdTe wurde in dieser Veröffentlichung [55] auf nur 2 at.% bestimmt. Mit EDX-Messungen an Probenquerschnitten wurde von Terheggen et al. [28] ein maximaler S-Anteil von 6 at.% im CdTe bestimmt. Dies entspricht der Löslichkeit von CdS im CdTe nach dem CdTe-CdS-Phasendiagramm [165]. Nach diesem Phasendiagramm ist im Gleichgewicht bei Raumtemperatur eine hexagonale  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase mit  $x = 0,2$ , wie sie hier bestimmt wurde, nicht stabil. J. Türck [151] konnte jedoch durch Co-Verdampfen auch hexagonale Phasen mit  $0,06 \leq x \leq 0,93$  herstellen. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass die kleinen, in Abbildung 6.19 mit Pfeilen markierten, Reflexe von verschiedenen Oxiden und Chloride herrühren, die sich bei der Aktivierung auf der Probenoberfläche gebildet haben.

---

#### 6.4 Zusammenfassung CSS-CdTe-Deposition bei reduzierten Substrattemperaturen

---

In diesem Kapitel wurden zwei CdTe-Depositionsprozesse eingeführt: Der Tieftemperatur (TT)-CdTe-Prozess mit einer maximalen Substrattemperatur von  $340^\circ\text{C}$  und ein Hochtemperatur (HT)-CdTe-Prozess mit einer Substrattemperatur von  $520^\circ\text{C}$  während der Abscheidung. Die beiden daraus resultierenden Schichtarten wurden charakterisiert und die Auswirkungen der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung auf beide Schichten untersucht.

Untersuchungen zur Morphologie und Textur der CdTe-Schichten ergaben, dass die TT-CdTe-Schichten auf FTO/CdS aus einem kolumnaren Korngefüge mit einer Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung bestehen. Die HT-CdTe-Schichten bestehen dagegen aus globularen Körnern sehr unterschiedlicher Korngröße mit einer leichten Vorzugsorientierung in  $\langle 400 \rangle$ -Richtung. Die TT-CdTe-Schichten weisen eine deutlich geringere, laterale Korngröße und Oberflächenrauigkeit auf als die HT-CdTe-Schichten. Anhand von REM-Querschnittbildern im BSE-Kontrast wurde deutlich, dass beide Schichten eine hohe Konzentration an Zwillingskorngrenzen aufweisen und bei den TT-CdTe-Schichten eine hohe Porosität an den Korngrenzen vorliegt (siehe Kapitel 6.1.1).

In Abschnitt 6.2 konnte gezeigt werden, dass die CdS-Abscheide-Parameter kaum einen Einfluss auf die Morphologie und Textur der CdTe-Schichten haben, die Verwendung von unterschiedlichen TCO-Materialien jedoch zu deutlich verschiedenen CdTe-Orientierungen führen kann. Auf AZO/CdS wiesen die TT-CdTe-Schichten ebenfalls kolumnares Kornwachstum jedoch mit einer leichten Vorzugsorientierung in  $\langle 400 \rangle$ -Richtung auf anstatt einer deutlichen  $\langle 111 \rangle$ -Textur wie auf FTO/CdS.

Während der Aktivierung (Kapitel 6.3) ändert sich die Morphologie der HT-CdTe-Schichten nur wenig. Bei den TT-CdTe-Schichten bewirkt der Aktivierungsschritt dagegen eine vollständige Rekristallisation der CdTe-Körner. Das kolumnare Korngefüge wandelt sich in ein Gefüge ähnlich dem der HT-CdTe-Schichten mit großen dreidimensionalen Körnern. Auch die Vorzugsorientierung verändert sich durch die Aktivierung von einer  $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur zu einer leichten Vorzugsorientierung in  $\langle 400 \rangle$ -

Richtung auf FTO/CdS. Auf AZO/CdS weist der 400-Reflex vor der Aktivierung den höchsten Texturkoeffizienten auf, nach der Aktivierung der 531-Reflex.

Bei allen nicht aktivierten TT-CdTe-Schichten, besonders ausgeprägt bei TT-CdTe auf AZO/CdS, werden in den Röntgendiffraktogrammen Untergrunderhöhungen bei ca.  $44^\circ$  und  $65^\circ$  beobachtet, welche auf Ansammlungen von Stapelfehlern zurückzuführen sind. Durch den Aktivierungsschritt kommt es zu einer Reduzierung der Stapelfehlerdichte. Auch in den REM-Querschnitten erscheint die Dichte an Zwillingskorngrenzen nach der Aktivierung reduziert. Darüber hinaus wird bei den TT-CdTe-Schichten die Porosität an den Korngrenzen verringert.

In vielen Veröffentlichungen werden Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche und die Bildung von  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphasen während der Aktivierung geschildert [160, 28, 13, 23]. Anhand von REM- und TEM-Querschnitten konnte in dieser Arbeit keine Mischphase an der Grenzfläche indentifiziert werden. In Röntgendiffraktogrammen aktivierter CdTe-Schichten trat jedoch eine Reihe kleinerer Reflexe auf, die einer  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase mit hexagonaler Kristallstruktur zugeordnet werden könnten (Abbildung 6.19). Der Schwefelanteil würde bei dieser hexagonalen Phase allerdings bei etwa 0,2 liegen, was nach dem CdS/CdTe-Phasendiagramm [165] im thermodynamischen Gleichgewicht nicht stabil ist. Genau genommen müssten nach der Aktivierung im Phasendiagramm jedoch auch weitere Elemente, wie Chlor und Sauerstoff, berücksichtigt werden, die die Mischungslücken verändern können. Darüber hinaus ist es nicht völlig auszuschließen, dass diese kleinen Reflexe doch von Oxiden und Chloriden auf der Oberfläche der aktivierten Proben verursacht sind. Andererseits konnte in TEM-Bildern eine Verringerung der Verspannungen an der CdS/CdTe-Grenzfläche durch den Aktivierungsschritt beobachtet werden (Abbildung 6.16). Dieser Abbau von Verspannungen durch die Aktivierung wird im Allgemeinen auf die Interdiffusion an der Grenzfläche zurückgeführt.

Anhand der REM-Querschnittsbilder der CdS/CdTe-Schichten auf AZO wurden weitere Besonderheiten auf diesem Substrat beobachtet. Nach der Aktivierung treten bei den Proben auf AZO dunkle Streifen oder Risse an den CdTe-Korngrenzen auf. Dieses Problem ist ausgeprägter für die TT-CdTe-Schichten (siehe Abbildung 6.14). Teilweise reichen diese Risse bis zum Substrat. An diesen Stellen löst sich das AZO unter der CdS-Schicht auf. Überall kommt es zudem zu Delamination an der AZO/CdS-Grenzfläche. Gleichzeitig bleibt die CdS-Schicht dicht und bildet nicht wie bei den Proben auf FTO Löcher. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass Chlor aus dem  $\text{CdCl}_2$  und Wasserstoff aus der Probe oder der Aktivierungslösung zur AZO/CdS-Grenzfläche diffundieren und HCl bilden, welches den AZO-Frontkontakt angreift. Dabei gelangt Sauerstoff in die CdS-Schicht. Diese Sauerstoffdotierung kann die Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche unterdrücken [164] und so die Bildung von Löchern in der CdS-Schicht vermeiden. Unklar ist allerdings warum die CdS-Schicht nicht durch das gebildete HCl angegriffen wird, da sich auch CdS in Salzsäure lösen sollte. Dennoch ergeben sich aus dieser Theorie einige Konsequenzen: Bei der Aktivierung der Solarzellen auf AZO sollten Wasser oder wasserstoffhaltige Lösungsmittel vermieden werden. Darüber hinaus könnte eine gezielte Sauerstoff-Dotierung der CdS-Schicht gemäß [164] dünnere und dennoch dichte CdS-Schichten ermöglichen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass der Aktivierungsschritt vor allem bei den TT-CdTe-Zellen eine sehr wichtige Rolle in der Herstellung guter Solarzellen darstellt. Bei einer optimierten Aktivierung können auch mit der TT-CdTe-Abscheidung Schichten mit gleicher Qualität wie HT-CdTe erzielt werden. Dabei weisen die aktivierten TT-CdTe-Schichten eine geringere Rauigkeit auf als die HT-CdTe-Schichten, was die Verwendung von dünneren Absorberschichten ohne Kurzschlüsse ermöglichen könnte.

---

## 7 Solarzellen mit reduzierten Substrattemperaturen bei der CdTe-Deposition

Für CdTe-Solarzellen wurden Wirkungsgrade bis zu 17,3 % erreicht [8, 9]. Bei diesen Rekord-Solarzellen wurde die CdTe-Schicht bei Substrattemperaturen von über 600 °C hergestellt. Reduzierte Substrattemperaturen ermöglichen eine Verringerung des Energieaufwands bei der Herstellung der Solarzellen in der Produktion. Darüber hinaus kann durch eine verringerte End-Substrattemperatur die Produktionslinie in der Aufheizphase verkürzt und dadurch der Durchsatz erhöht werden. Beides verringert die Produktionskosten für die Solarzellen. Außerdem spielt die thermische Stabilität des Glassubstrates und des TCO-Materials eine geringere Rolle, was den Einsatz von günstigeren Materialien ermöglichen könnte.

Wirkungsgrade über 10 % wurden auch bereits mit CdTe-Schichten erreicht, die bei Substrattemperaturen unter 400 °C abgeschieden wurden. Dafür wurden allerdings Methoden wie Kathodenzerstäubung [19] und HVE [20, 25] verwendet. Im Gegensatz zu CSS können mit diesen Methoden keine hohen Raten und Durchsätze erreicht werden. Für die industrielle Herstellung sollte ein Tieftemperatur-CSS-Prozess eine attraktivere Möglichkeit darstellen.

In Anlehnung an die von Luschnitz et al. [27] gezeigte Abhängigkeit der Solarzelleneffizienz von der Substrattemperatur während der CdTe-Abscheidung wurde in diesem Kapitel ein CSS-Prozess mit einer maximalen Substrattemperatur von 340 °C entwickelt. Abschnitt 7.1 enthält eine Optimierung der Aktivierungsparameter für diese Tieftemperatur-CdTe-Schichten sowie die Auswirkungen verschiedener CdS-Schichten auf die Kennwerte der TT-CdTe-Solarzelle. Hohe Effizienzen für CdTe-Dünnschicht-Solarzellen wurden mit kupferhaltigen Rückkontakten erzielt [39, 13]. Allerdings kann es bei CdTe-Solarzellen mit kupferhaltigem Rückkontakt mit der Zeit zu Degradation kommen [147, 57], da das Kupfer zur CdTe/CdS-Grenzfläche diffundieren kann. Im Folgenden wurden TT-CdTe-Solarzellen neben den Solarzellen mit kupferfreiem Rückkontakt auch einige mit kupferhaltigem Rückkontakt hergestellt. Die Kennwerte der besten Tieftemperaturzellen mit kupferhaltigem Rückkontakt sind in Abschnitt 7.2 zusammengefasst. Sowohl der Hochtemperatur-Prozess ( $T_{sub} = 520$  °C), als auch der Tieftemperatur-Prozess ( $T_{sub} = 340$  °C) wurde auf AZO als Frontkontaktmaterial übertragen. Die ersten Ergebnisse dieser Solarzellen auf AZO sind in Abschnitt 7.3 aufgeführt.

---

### 7.1 TT-CdTe-Solarzellen mit kupferfreiem Rückkontakt

---

---

#### 7.1.1 Optimierung der Aktivierungsparameter

---

Wie in Kapitel 6.1 gezeigt, ist die Morphologie der CdTe-Schicht von der Substrattemperatur während der Abscheidung abhängig. Die Morphologie und Textur der TT-CdTe-Schichten unterscheidet sich deutlich von der der HT-CdTe-Schichten. Es ist daher zu erwarten, unterschiedliche, optimale Aktivierungsparameter für HT- und TT-CdTe zu finden. Die besten Effizienzen mit HT-CdTe-Schichten werden mit einer Aktivierung bei 380 °C für 25 min erreicht. Um die optimalen Aktivierungsparameter für TT-CdTe-Schichten zu ermitteln, wurden zwei verschiedene Aktivierungstemperaturen verwendet und die Aktivierungszeit variiert. Für alle Proben wurde C1-CdS verwendet, wobei das CdS nur für 15 s aufgedampft wurde. Der kupferfreie Rückkontakt wurde mittels NP-Ätzen und einer ca. 100 nm dicken, gesputterten Goldschicht präpariert (siehe Kapitel 4.5).

Anhand der IU-Kennlinien unter AM 1,5-Beleuchtung wurden die Kennwerte  $\eta$ , FF,  $J_{sc}$  und  $V_{oc}$  bestimmt. In Abbildung 7.1 sind diese Kennwerte für jeweils alle 9 Zellen auf einer Probe gegenüber der Aktivierungszeit aufgetragen. Auf der linken Seite der Abbildung 7.1 sind die Ergebnisse für die Zellen gezeigt, die bei 380 °C aktiviert wurden, auf der rechten Seite die, die bei 400 °C aktiviert wurden.

In Tabelle 7.1 sind zusätzlich die Kennwerte jeweils der Zelle mit dem höchsten Wirkungsgrad auf einer Probe zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Solarzellenkenngrößen von TT-CdTe-Zellen, die mit verschiedenen Aktivierungszeiten und -temperaturen aktiviert wurden. Es sind jeweils die Kenngrößen der Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad auf einer Probe angegeben. Für alle Proben wurde C1-CdS (siehe Tabelle 5.1) mit 15 s Depositionszeit, TT-CdTe und ein kupferfreier Rückkontakt (siehe Kapitel 4.5) verwendet.

$T_{sub} / ^\circ\text{C}$	$t / \text{min}$	$\eta / \%$	FF / %	$J_{sc} / (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc} / \text{V}$
380	20	7.8	52.9	18.9	0.78
380	30	9.0	60.1	19.2	0.78
380	35	9.9	60.3	20.4	0.80
380	40	8.6	56.5	20.9	0.73
400	20	9.7	61.8	20.4	0.77
400	25	10.1	63.4	20.4	0.78
400	30	10.8	62.1	22.1	0.78

Betrachtet man den Verlauf des Füllfaktors mit der Aktivierungszeit, ist zu erkennen, dass dieser Wert nur wenig variiert, die höchsten FF jedoch für mittlere Aktivierungszeiten erreicht werden. Das sind entsprechend bei einer Aktivierungstemperatur von 380 °C 30 bis 35 min und bei 400 °C 25 min. Mit der höheren Aktivierungstemperatur von 400 °C werden dabei mit bis zu 63,4 % höhere Füllfaktoren erzielt, als mit einer Aktivierungstemperatur von 380 °C. Die Kurzschlussstromdichte steigt bei beiden Aktivierungstemperaturen mit länger werdender Aktivierungszeit leicht an. Mit Stromdichten bis zu 22,1 mA/cm<sup>2</sup> wird auch hier der höhere Wert mit der Aktivierungstemperatur 400 °C erreicht. Die Leerlaufspannung liegt für die Aktivierung bei 400 °C für alle Aktivierungszeiten zwischen 20 min und 30 min bei ca. 0,76 V - 0,78 V. Wird bei 380 °C aktiviert, werden mit Aktivierungszeiten zwischen 20 min und 35 min Leerlaufspannungen von 0,78 V bis 0,80 V erreicht. Wird mit 40 min noch länger aktiviert, fällt  $V_{oc}$  auf 0,75 V ab. Die höchste Leerlaufspannung von 0,80 V konnte entsprechend mit einer Aktivierung bei 380 °C für 35 min erzielt werden. Allgemein fällt auf, dass die Kurzschlussstromdichte mit höherer Aktivierungstemperatur oder längerer Aktivierungszeit steigt, die Leerlaufspannung eher eine gegenteilige Tendenz aufweist. Bei einer Aktivierungstemperatur von 380 °C führte eine Aktivierungszeit von 35 min zum besten Wirkungsgrad von 9,9 %. Mit einer Aktivierung bei 400 °C für 30 min wurde allerdings mit  $\eta = 10,8 \%$  ein höherer Wirkungsgrad erzielt. Um sicher zu stellen, dass es sich bei diesen Parametern um die optimalen Aktivierungsparameter handelt, müssen in Zukunft noch Versuche mit längeren Aktivierungszeiten bei 400 °C und höheren Aktivierungstemperaturen durchgeführt werden.

Um zu untersuchen, warum sich die Kurzschlussströme mit steigender Aktivierungszeit und Aktivierungstemperatur erhöhen, wurden Quanteneffizienzmessungen an ausgewählten Solarzellen vorgenommen. Unglücklicherweise konnten die Quanteneffizienzmessungen erst ca. ein Jahr nach der Herstellung der Solarzellen gemessen werden. Es ist daher möglich, dass sich die Proben in der Zwischenzeit verändert haben. In Abbildung 7.2 sind EQE-Messungen von TT-Zellen gezeigt, die mit verschiedenen Temperaturen und Zeiten aktiviert wurden.

Im Wellenlängenbereich unter 500 nm ist besonders auffällig, dass alle Solarzellen, die bei 400 °C aktiviert wurden, eine höhere Quanteneffizienz aufweisen, als die Zellen, die bei 380 °C aktiviert wurden. Dies lässt auf eine dünnere CdS-Schicht in den heißer aktivierten Proben schließen. Es ist möglich, dass die höhere Aktivierungstemperatur zu einer verstärkten Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche führt und die CdS-Schichtdicke dadurch reduziert wird. Da die Proben, die bei 400 °C aktiviert wurden allerdings nicht am selben Tag hergestellt wurden wie die bei 380 °C aktivierten, ist nicht auszuschließen, dass die CdS-Schichtdicke auch schon vor dem Aktivierungsschritt nicht identisch waren. Eine weitere mögliche Ursache für die unterschiedliche EQE für  $\lambda < 500 \text{ nm}$  könnte auch im CdTe nahe

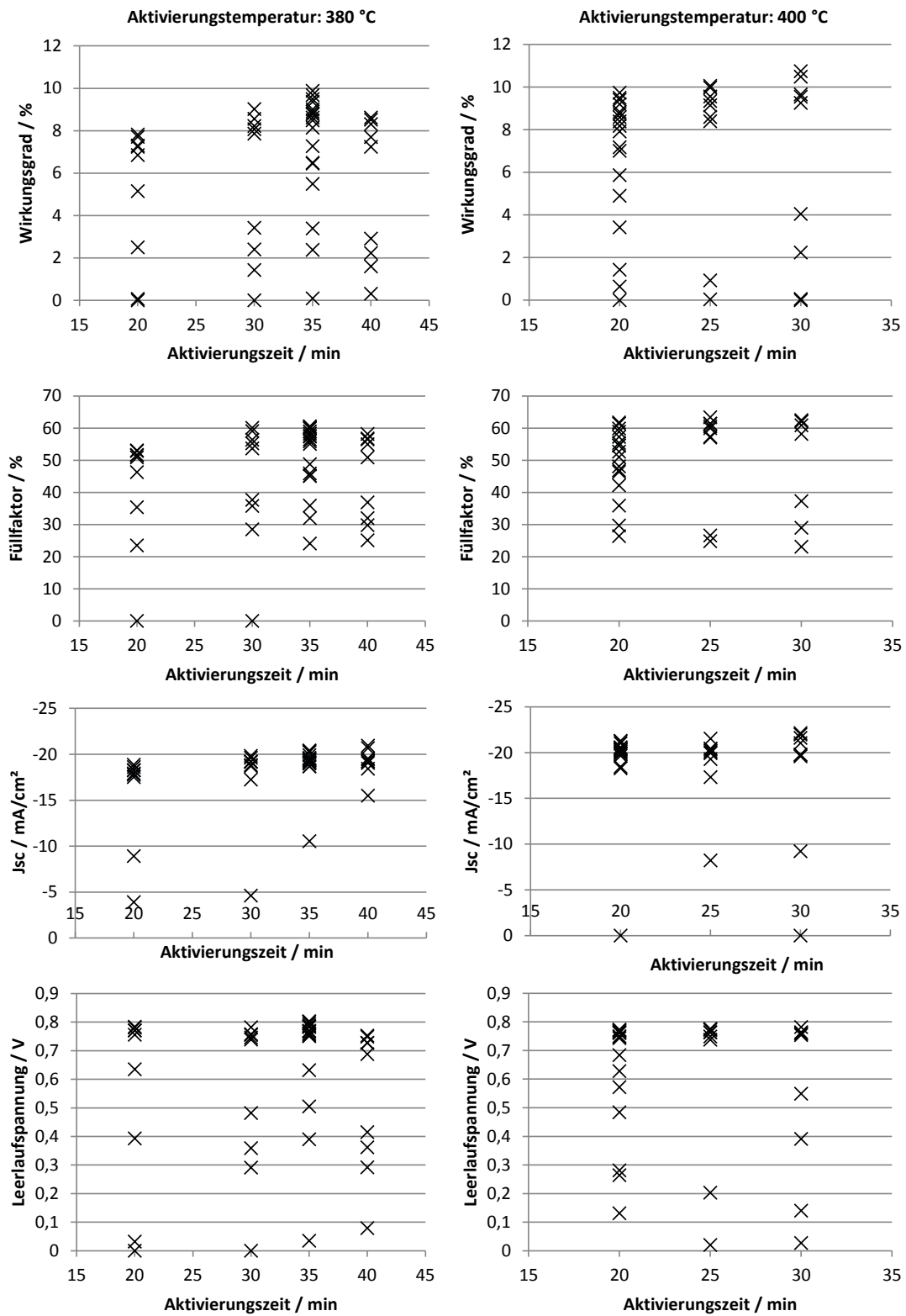


Abbildung 7.1: Aus den IU-Kennlinien von TT-CdTe-Zellen bestimmte Kenngrößen gegenüber der Aktivierungszeit. Links: Die Aktivierungstemperatur betrug 380 °C. Rechts: Die Aktivierungstemperatur betrug 400 °C. Für alle Proben wurde C1-CdS (siehe Tabelle 5.1) mit 15 s Depositionszeit, TT-CdTe und ein kupferfreier Rückkontakt (siehe Kapitel 4.5) verwendet.

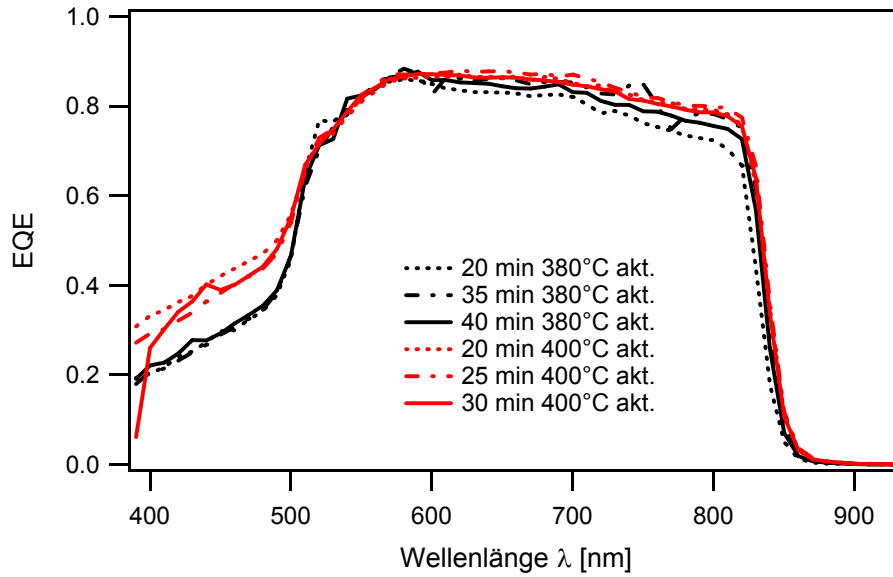


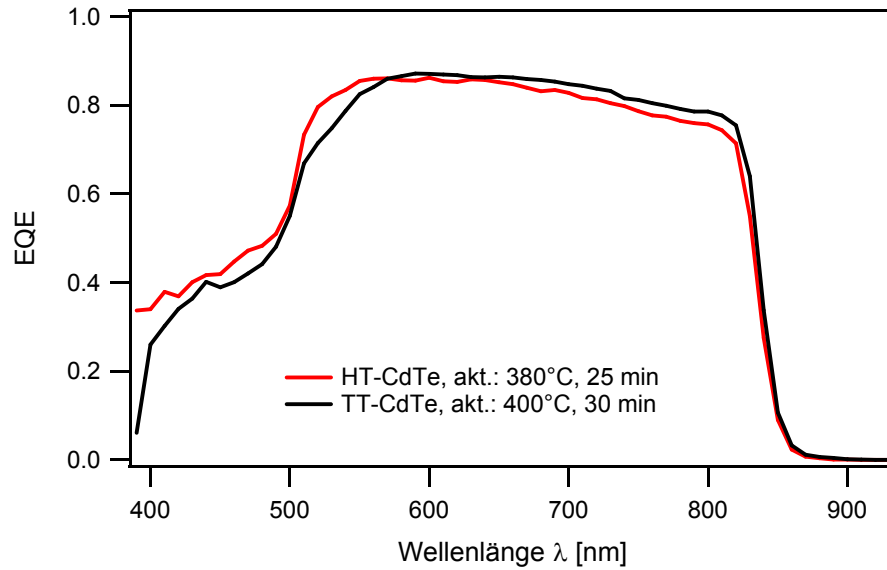
Abbildung 7.2: EQE-Messungen von TT-CdTe-Zellen, die mit verschiedenen Aktivierungszeiten bei 380 °C (schwarz) und 400 °C (rot) aktiviert wurden. Für alle Proben wurde C1-CdS (siehe Tabelle 5.1) mit 15 s Depositionszeit, TT-CdTe und ein kupferfreier Rückkontakt (siehe Kapitel 4.5) verwendet.

der Grenzfläche liegen. Rekombinieren bei den heißer aktivierten Proben in diesem Bereich weniger Ladungsträger, aufgrund geringerer Defektkonzentrationen, wirkt sich das vor allem auf die Quanteneffizienz bei kleinen Wellenlängen aus. Im Wellenlängenbereich zwischen 580 nm und 820 nm ist zu erkennen, dass die Proben, die länger oder heißer aktiviert wurden, einen geringeren Abfall der EQE zu größeren Wellenlängen hin aufweisen. Dieser Unterschied könnte auf geringere Rekombination im CdTe-Material durch verringerte Defekt- und Korngrenzsdichte hinweisen. Die CdTe-Absorptionskante scheint bei der am wenigsten aktivierten Probe (20 min, 380 °C) gegenüber den anderen Proben zu geringeren Wellenlängen verschoben. Dies würde auf einen Unterschied in der CdTe-Bandlücke hinweisen. Eine mögliche Erklärung könnte auch hier in der stärkeren Interdiffusion von CdS und CdTe bei höheren Aktivierungstemperaturen oder längeren Aktivierungszeiten liegen. Diffundiert während der Aktivierung S in das CdTe, kann sich eine  $\text{CdS}_x\text{Te}_{x-1}$ -Mischphase bilden. Bis zu einem S-Anteil von  $x \approx 0,3$  verringert sich die Bandlücke dieser Phase mit steigendem  $x$  [7] und Licht mit einer größeren Wellenlänge kann absorbiert werden.

In Abbildung 7.3 ist eine EQE-Messung einer TT-CdTe-Solarzelle der einer HT-CdTe-Solarzelle gegenübergestellt. Bei beiden Proben wurde das TEC15-Substrat, C1-CdS und ein kupferfreier Rückkontakt (siehe Kapitel 4.5) verwendet. Beide Proben wurden mit jeweils optimierten Parametern aktiviert, also 380 °C und 25 min für die HT-CdTe-Probe und entsprechend Tabelle 7.1 400 °C und 30 min für die TT-CdTe-Probe.

Es ist zu erkennen, dass die HT-CdTe-Probe in Abbildung 7.3 eine dünnere CdS-Schicht hat als die TT-CdTe-Probe, also entsprechend eine höhere Quanteneffizienz für Wellenlängen unter 500 nm aufweist. Darüber hinaus fällt deutlich auf, dass der Anstieg zwischen 500 nm und 580 nm bei der HT-CdTe-Probe deutlich steiler ist als bei der TT-CdTe-Probe. Die HT-CdTe-Probe zeigt in diesem Wellenlängenbereich die höhere Quanteneffizienz. Für die Wellenlängen zwischen 580 nm und 820 nm fällt die Quanteneffizienz für die HT-CdTe-Zelle stärker ab und die TT-CdTe-Zelle weist die höhere Quanteneffizienz auf. Aufgrund der geringeren Korngröße der CdTe-Körner vor der Aktivierung und der längeren, heißeren Aktivierung bei der TT-CdTe-Probe, kann es zu einer stärkeren Interdiffusion an der CdS/CdTe-Korngrenze kommen als bei der HT-CdTe-Probe. Te im CdS bewirkt eine Verringerung der Bandlücke [7], die Mischphase absorbiert Teile des einfallenden Lichtes schon bei





Abbildungung 7.3: EQE-Messungen einer TT-CdTe-Solarzelle (schwarz) und einer HT-CdTe-Solarzelle (rot). Für beide Proben wurde C1-CdS (siehe Tabelle 5.1), eine optimierte Aktivierung (400 °C und 30 min für TT-CdTe, 380 °C und 25 min für HT-CdTe) und ein kupferfreier Rückkontakt (siehe Kapitel 4.5) verwendet.

Wellenlängen ab 580 nm. Der Unterschied in der EQE zwischen 580 nm und 820 nm weist, wie oben erwähnt, auf eine geringere Rekombination der Ladungsträger im CdTe-Material hin. Während der Aktivierung kommt es bei den TT-CdTe-Schichten zu vollständiger Neuorientierung und Rekristallisation der CdTe-Körner, bei den HT-CdTe-Schichten ändert sich dagegen nur wenig an der Schicht-Morphologie (siehe Kapitel 6.3). Es ist daher zu erwarten, dass Gitterfehler wie Stapelfehler, Versetzungen und Gitterverspannungen bei den TT-CdTe-Schichten während der Aktivierung stärker reduziert werden, als bei den HT-CdTe-Schichten. Eine verringerte Defektdichte führt zu einer reduzierten Ladungsträger-Rekombination. Dies könnte die Ursache für die höhere EQE der TT-CdTe-Zelle gegenüber der HT-CdTe-Zelle im Wellenlängenbereich zwischen 580 nm und 820 nm sein. Die CdTe-Absorptionskante liegt mit 839 nm bei der TT-CdTe-Zelle bei einer etwas größeren Wellenlänge als bei der HT-CdTe-Zelle (836 nm). Auch dieser Unterschied könnte durch die stärkere Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche bei dem feinkörnigen TT-CdTe verursacht sein. Wie oben bereits beschrieben führt die Diffusion von S in das CdTe zu einer Verringerung der Bandlücke und damit zu Absorption von langwelligerem Licht.

### 7.1.2 TT-CdTe-Solarzellen mit verschiedenen CdS-Schichten

Drei verschiedene CdS-Schichten wurden für die TT-CdTe-Solarzellen getestet: C1-CdS, A2-CdS (siehe Tabelle 5.1) und ein D-CdS mit einer maximalen Substrattemperatur von 420 °C. Für die TT-CdTe-Zellen wurde das C1-CdS im Gegensatz zu den HT-CdTe-Zellen nur für 15 s abgeschieden, da beim Aufheizen zur CdTe-Deposition der TT-CdTe-Schichten weniger CdS abdampft als beim Aufheizen für die HT-CdTe-Schichten. Die D-CdS-Schicht wurde in 2 min 10 s und einer Tiegeltemperatur von 630 °C abgeschieden. Die Substrattemperatur stieg während der Schichtabscheidung von 380 °C auf 420 °C.

Anhand der IU-Kennlinien unter AM 1,5-Beleuchtung wurden die Kennwerte  $\eta$ , FF,  $J_{sc}$  und  $V_{oc}$  der Solarzellen bestimmt. In Abbildung 7.4 sind diese Kennwerte für jeweils alle 9 Zellen auf einer Probe für die drei Proben mit den verschiedenen CdS-Schichten aufgetragen. In Tabelle 7.3 sind zusätzlich die Kennwerte jeweils der Zelle mit dem höchsten Wirkungsgrad auf einer Probe zusammengefasst.

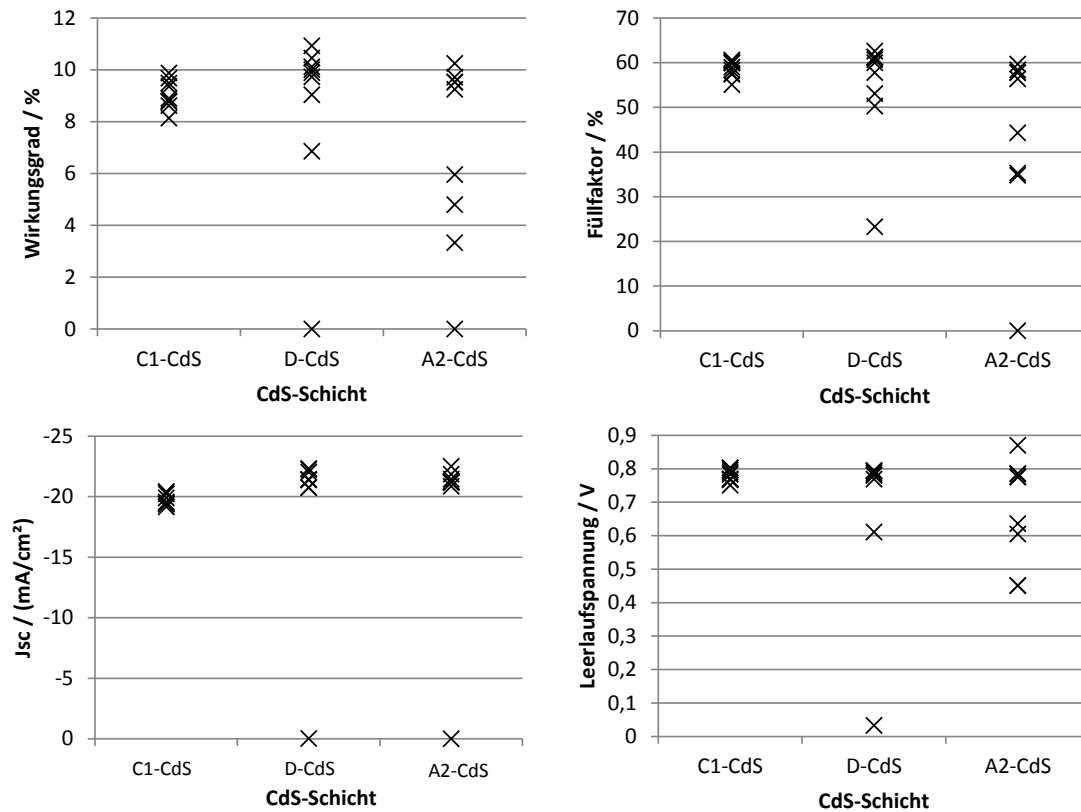


Abbildung 7.4: Aus den IU-Kennlinien von TT-CdTe-Zellen bestimmte Kenngrößen für Solarzellen mit drei verschiedenen CdS-Schichten. Die C1-CdS-Schicht wurde mit einer hohen, die A2-CdS-Schicht mit einer geringen Depositionsrates abgeschieden (siehe Tabelle 5.1, Kapitel 5.1). Die CdS-Schicht D wurde mit einer mittleren Depositionsrates und einer maximalen Substrattemperatur von 420 °C hergestellt. Die Proben wurden bei 380 °C für 35 min aktiviert. Für alle Zellen wurde TT-CdTe und ein kupferfreier Rückkontakt (siehe Kapitel 4.5) verwendet.

Tabelle 7.2: Kenngrößen von Solarzellen, die mit drei verschiedenen CdS-Schichten hergestellt wurden. Die C1- und A2-CdS-Schichten wurden gemäß Tabelle 5.1, Kapitel 5.1 mit einer hohen und niedrigen Depositionsrate abgeschieden, die D-CdS-Schicht mit einer mittleren Rate und einer maximalen Substrattemperatur von 420 °C. Es sind jeweils die Kenngrößen der Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad auf einer Probe angegeben. Für drei Proben wurde TT-CdTe verwendet, für eine HT-CdTe. Die TT-Zellen wurden bei 380 °C für 35 min, die HT-Zelle für 25 min aktiviert. Bei allen Proben wurde ein kupferfreier Rückkontakt (siehe Kapitel 4.5) verwendet.

CdS-Schicht	CdTe $T_{sub}$ /°C	$\eta$ /%	FF /%	$J_{sc}$ /(mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ /V
C1	340	9,9	60,3	20,4	0,80
A2	340	10,3	59,7	21,9	0,78
D	340	10,9	62,6	22,0	0,79
C1	520	9,7	60,7	20,9	0,76

In Abbildung 7.4 ist zu erkennen, dass mit den verschiedenen CdS-Schichten unterschiedliche Kurzschlussstromdichten erreicht werden konnten. Wurde A2- oder D-CdS verwendet konnten  $J_{sc}$  von bis zu 22 mA/cm<sup>2</sup> erzielt werden. Bei der Probe mit C1-CdS lagen die Werte für  $J_{sc}$  nur zwischen 19,4 mA/cm<sup>2</sup> und 20,4 mA/cm<sup>2</sup>, obwohl dieses CdS mit 130 nm direkt nach der CdS-Abscheidung am dünnsten sein sollte. Die besten Ergebnisse für den Füllfaktor ergaben sich für die Probe mit D-CdS. Die Leerlaufspannung zeigt für alle drei Proben im Mittel einen Wert um 0,78 V. Allerdings streuen die  $V_{oc}$ -Werte bei der Zelle mit A2-CdS sehr viel stärker als bei der Zelle mit C1-CdS. Darüber hinaus treten bei Verwendung von C1-CdS weniger Kurzschlüsse auf als bei Verwendung der anderen CdS-Schichten. Dies könnte dafür sprechen, dass das C1-CdS und auch die CdTe-Schicht auf diesem CdS dichter und homogener sind als das entsprechend bei A2-CdS und D-CdS der Fall ist. Die höchsten Wirkungsgrade bis zu 10,9 % (siehe Tabelle 7.3) wurden jedoch mit D-CdS erzielt.

Die Zellen mit der D-CdS-Schicht zeigten die höchsten Wirkungsgrade. Mit der C1-CdS-Schicht wiederum wurde die beste Homogenität erreicht. Der Hauptunterschied zwischen diesen beiden Proben liegt in der Kurzschlussstromdichte. Die beste Zelle der Probe mit C1-CdS zeigte  $J_{sc}$  von 20,4 mA/cm<sup>2</sup>. Mit D-CdS wurde eine  $J_{sc}$  von 22,0 mA/cm<sup>2</sup> erreicht (siehe Tabelle 7.3). Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied in der Kurzschlussstromdichte könnte in unterschiedlichen CdS-Schichtdicken und damit unterschiedlicher Absorption von blauem Licht liegen. Schichtdickenmessungen mit Weißlichtinterferometrie an identisch abgeschiedenen CdS-Schichten vor der CdTe-Deposition ergaben für Parametersatz C1 (mit 15s Depositionszeit) eine CdS-Schichtdicke von 130 nm, für Parametersatz D eine CdS-Schichtdicke von 160 nm. Die D-CdS-Schicht sollte daher dicker sein als die C1-CdS-Schicht für TT-CdTe-Zellen (15s Depositionszeit). Dennoch wird mit der CdS-Schicht D eine höhere Kurzschlussstromdichte erzielt. Die CdS-Schichtdicke und Homogenität kann sich während der CdTe-Abscheidung und vor allem während der Aktivierung noch verändern. Um zu untersuchen, ob der Unterschied in der  $J_{sc}$  durch eine unterschiedliche Absorption im CdS, oder unterschiedliche Rekombination im CdTe zu begründen ist, wurden EQE-Messungen an beiden Zellen durchgeführt. Die EQE Messungen sind in Abbildung 7.5 gezeigt.

Auch mit der EQE wird eine geringere Kurzschlussstromdichte für die Probe mit C1-CdS bestimmt. Hier liegt  $J_{sc}$  bei 20,3 mA/cm<sup>2</sup>, für die Zelle mit D-CdS bei 21,4 mA/cm<sup>2</sup>. In Abbildung 7.5 wird deutlich, dass sich die EQE hauptsächlich im Wellenlängenbereich unter 500 nm unterscheidet. Die Einbrüche in der Quanteneffizienz der Zelle mit C1-CdS bei 600 nm und 770 nm sind auf Messartefakte zurückzuführen. Der Wellenlängenbereich unter 500 nm entspricht dem Licht, das in der CdS-Schicht absorbiert wird. Die höhere Quanteneffizienz der Zelle mit D-CdS in diesem Wellenlängenbereich weist darauf hin, dass diese CdS-Schicht nach der Aktivierung dünner ist, als die C1-CdS-Schicht, obwohl sie direkt nach der CdS-Abscheidung dicker sein sollte. Möglicherweise kommt es bei der D-CdS-Schicht zu einer stärkeren Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche und die CdS-Schicht löst sich stärker auf

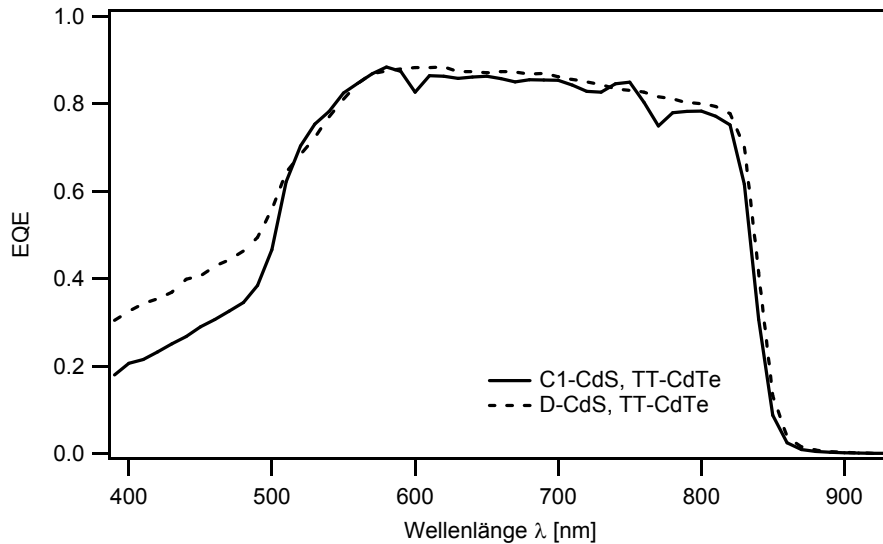


Abbildung 7.5: Externe Quanteneffizienz-Messungen an zwei TT-Solarzellen mit verschiedenen CdS-Schichten. Die C1-CdS-Schicht wurde mit einer hohen Depositionsrate abgeschieden (siehe Tabelle 5.1, Kapitel 5.1), die D-CdS-Schicht mit einer mittleren Depositionsrate und einer maximalen Substrattemperatur von 420 °C. Die Proben wurden bei 380 °C für 35 min aktiviert. Für alle Zellen wurde TT-CdTe und ein kupferfreier Rückkontakt (siehe Kapitel 4.5) verwendet.

als bei der C1-CdS-Schicht. Aber auch hier könnte der Unterschied in den Quanteneffizienzmessungen für Wellenlängen unter 500 nm auf unterschiedlich starke Rekombination der Ladungsträger im CdTe nahe der Grenzfläche zurückgeführt werden. Beide Effekte sind kaum voneinander zu trennen. Um eine fehlerhafte Schichtdickenbestimmung auszuschließen, sollten mehrere Zellen mit diesen beiden CdS-Schichten hergestellt und miteinander verglichen werden, da sich die mit einem bestimmten Parametersatz erreichte CdS-Schichtdicke auch mit dem Füllstand des CdS-Tiegels ändert. Führt die Aktivierung bei der C1-CdS-Schicht jedoch zu einer geringeren Auflösung der CdS-Schicht als bei den anderen Parametersätzen, sollte eine weitere Reduktion der Schichtdicke durch die Depositionszeit getestet werden. Wenn es dadurch nicht zu einer Verringerung des Füllfaktors und der Leerlaufspannung kommt, sollte eine Verbesserung der Kurzschlussstromdichte und des Wirkungsgrades möglich sein.

Eine endgültige Beurteilung welche CdS-Schicht die beste für die Verwendung in TT-CdTe-Zellen ist, kann hier noch nicht gegeben werden. Da es sein kann, dass unterschiedliche CdS-Schichten zu unterschiedlichen optimalen Aktivierungsparametern führen. Eine Optimierung der Aktivierungszeit und -temperatur für Zellen mit verschiedenen CdS-Schichten ist dafür nötig. Die Verwendung der D-CdS-Schicht bringt jedoch einige Vorteile. Zum Einen wurde mit dieser CdS-Schicht bisher die höchste Effizienz mit TT-CdTe und einem kupferfreien Rückkontakt erzielt, zum Anderen liegt die Substrattemperatur mit  $T_{sub} \leq 420$  °C nur wenig über der maximalen Substrattemperatur der TT-CdTe-Abscheidung. Dies kann den industriellen Prozess erleichtern.

## 7.2 Solarzellen mit kupferhaltigem Rückkontakt

Neben den Tieftemperatur-CdTe-Zellen mit kupferfreiem Rückkontakt wurden auch einige mit einem kupferhaltigen Rückkontakt hergestellt. Dafür wurde, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, nach dem NP-Ätzschritt zunächst eine dünne Kupferschicht und dann eine ca. 100 nm dicke Goldschicht gesputtert. Anschließend wurde die Probe zur Kontaktbildung an Luft ausgelagert. Der bisher höchste Wirkungsgrad mit TT-CdTe wurde mit einer Aktivierung bei 390 °C für 35 min erreicht. Die gesputterte Kupfer-

schicht hatte eine Schichtdicke von ca. 3 nm und die Probe wurde nach dem Aufbringen der Goldschicht 40 min bei 150 °C ausgelagert. Die IU-Kennlinie der besten Zelle auf dieser Probe ist in Abbildung 7.6 gezeigt.

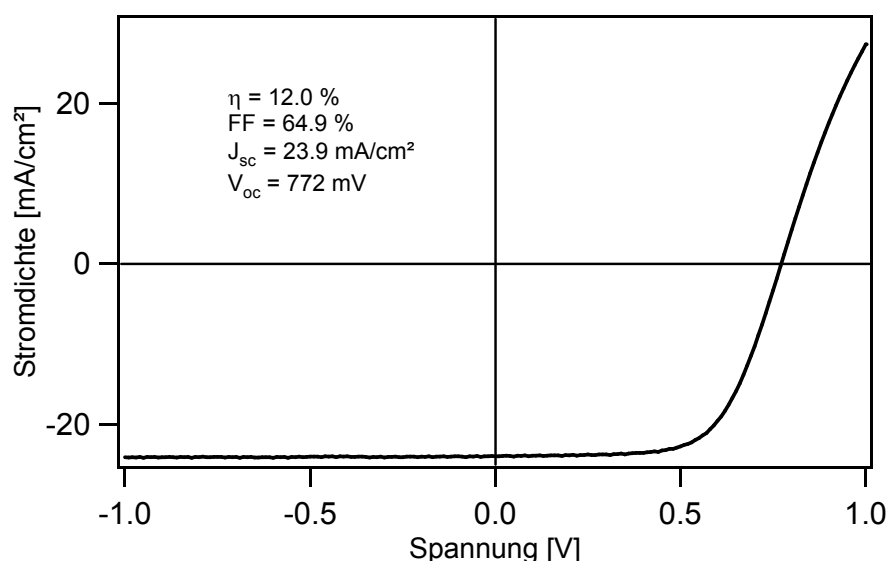


Abbildung 7.6: IU-Kennlinie einer TT-Solarzelle mit kupferhaltigem Rückkontakt. Es wurde eine C1-CdS-Schicht mit 15 s Depositionszeit und TT-CdTe verwendet. Die Probe wurde bei 390 °C für 35 min aktiviert und der Rückkontakt 40 min bei 150 °C geheizt.

Im Vergleich zu TT-CdTe-Zellen mit kupferfreiem Rückkontakt konnte mit  $FF = 64,9\%$  und  $J_{sc} = 23,9 \text{ mA/cm}^2$  vor allem ein hoher Füllfaktor und eine hohe Kurzschlussstromdichte erreicht werden. In der Leerlaufspannung ( $V_{oc} = 0,77 \text{ V}$ ) ist dagegen keine Verbesserung zu erkennen. Die Verbesserung des Füllfaktors kann auf eine Verringerung des Serienwiderstands zurückgeführt werden. Das Aufgedampfte Cu kann in die CdTe-Probe diffundieren und an der Rückseite der Solarzelle die p-Dotierung des CdTe erhöhen. Darüber hinaus kommt es vermutlich zu einer Reaktion von Kupfer und Tellur zu  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . Nach Mc Candless et al. [7] bildet  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  einen ohmschen Kontakt zu CdTe. Dies verbessert den Serienwiderstand und reduziert den so genannten "Rollover". Unklar ist allerdings, warum sich die Kurzschlussstromdichte nicht jedoch die Leerlaufspannung durch die Verwendung eines kupferhaltigen Rückkontakts verbessert. Möglicherweise werden Störstellen im CdTe durch das Kupfer abgesättigt und so die Ladungsträgerrekombination verringert, was zu einer erhöhten Kurzschlussstromdichte führt.

### 7.3 Erste Solarzellen mit AZO-Frontkontakt

Aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) zeichnet sich vor allem durch seine hohe elektrische Leitfähigkeit und optische Transparenz als gutes Frontkontaktmaterial aus [154, 155, 21]. Im Vergleich zu zinn-dotiertem Indiumoxid (ITO) ist die Verfügbarkeit der Elemente im AZO deutlich besser und das Material ist daher günstiger herzustellen. Gegenüber fluordotiertem Zinnoxid (FTO) liegt der Vorteil von AZO als Frontkontaktmaterial für CdTe-Dünnschichtsolarzellen vor allem in der optischen Transparenz [21] und im Herstellungsverfahren. Hoch dotiertes FTO lässt sich im Gegensatz zu AZO nur schlecht mit Kathodenzerstäuben abscheiden und wird daher meist mit Druckverfahren [166] oder Spray-Pyrolyse [167, 168] hergestellt. Diese Methoden liefern sehr raue Schichten. Die gesputterten AZO-Schichten dagegen weisen nur eine sehr viel geringere Rauigkeit auf (siehe Kapitel 5.2.1, Abbildung 5.23). Die geringere Rauigkeit der Substrate führt dazu, dass auch die CdS-Schichten glatter und dichter aufwachsen (siehe Kapitel 5.2.1). Im folgenden Kapitel werden die ersten Ergebnisse von CdTe-

Dünnschichtsolarzellen auf einem AZO-Frontkontakt in dieser Arbeitsgruppe präsentiert. Zu einem Teil sind diese Ergebnisse im Rahmen einer Diplomarbeit von Markus Motzko [144] entstanden.

In Kapitel 6.2.1 wurde gezeigt, dass die Textur der CdTe-Schichten vom verwendeten TCO-Substrat abhängt. Es ist also davon auszugehen, dass sich die optimalen Aktivierungsparameter für Zellen mit AZO- und FTO-Frontkontakt unterscheiden. Darüber hinaus unterscheiden sich die beiden Frontkontaktmaterialien auch hinsichtlich ihrer thermischen und chemischen Stabilität. Um die optimalen Aktivierungsparameter für TT-CdTe-Zellen mit AZO-Frontkontakt zu ermitteln, wurde die Aktivierungszeit bei einer Aktivierungstemperatur von 380 °C variiert. In Abbildung 7.7 auf der linken Seite sind die aus den IU-Kennlinien bestimmten Kennwerte der TT-CdTe-Zellen mit AZO-Frontkontakt gezeigt. Für alle Proben wurde hier C1-CdS verwendet, wobei das CdS nur für 15s aufgedampft wurde. Der kupferfreie Rückkontakt wurde mittels NP-Ätzen und einer ca. 100 nm dicken, gesputterten Goldschicht präpariert (siehe Kapitel 4.5). Der freiliegende AZO-Frontkontakt an den Probenrändern wurde beim Ätzschritt, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, mit Klebeband geschützt.

Die beste Aktivierungszeit bei den Proben mit C1-CdS liegt bei 30 min.  $J_{sc}$  steigt dabei mit längerer Aktivierung bis zu 30 min an. Auch bei der Leerlaufspannung werden mit längerer Aktivierungszeit etwas höhere Werte für die beste Zelle erreicht, allerdings streuen die Werte auch stärker und für 35 min Aktivierung fallen die Werte für  $V_{oc}$  wieder. Der Füllfaktor zeigt bei einer Aktivierungszeit von 25 min ein Maximum. Doch auch hier liegt der höchste Wert bei nur 48,6 %. Diese Füllfaktoren sind deutlich geringer als bei vergleichbare Schichten auf FTO-Substraten mit Füllfaktoren über 60 % (siehe Kapitel 7.1). Auch die Leerlaufspannungen der Zellen auf AZO-Substraten sind mit  $V_{oc} \leq 0,67$  V deutlich geringer als die der entsprechenden Zellen auf FTO ( $V_{oc} \leq 0,80$  V). Mit D-CdS-Schichten, die sehr gute Ergebnisse auf TEC15-Substraten lieferten, wurden auf AZO-Substraten ebenfalls nur Wirkungsgrade bis zu 6,3 % erreicht. Zwar konnten mit diesen CdS-Schichten  $J_{sc}$  bis zu 20,6 mA/cm<sup>2</sup> und Leerlaufspannungen bis zu 0,72 V für einzelne Zellen erzielt werden, die Füllfaktoren lagen jedoch mit bis maximal 44,7 % noch unter den Werten der Solarzellen mit C1-CdS. Die beste Aktivierungszeit lag für diese Zellen bei 25 min [144]. Die Kennwerte der TT-CdTe-Zellen auf AZO-Substraten mit D-CdS sind Anhang A.2, Abbildung A.2 zu entnehmen. Für HT-CdTe-Zellen wurden auch auf AZO-Substraten mit C1-CdS Wirkungsgrade bis zu 8,3 % der besten Zelle und 7,8 % im Mittel über alle 9 Zellen auf einer Probe erzielt [144]. Unter Verwendung von D-CdS-Schichten mit einer reduzierten Schichtdicke (ca. 90 nm) konnten auf AZO-Substraten Zellen hergestellt werden, die Wirkungsgrade bis zu 9,2 % im Maximum und 9,0 % im Mittel zeigen. Für die Füllfaktoren dieser Zellen ergaben sich Werte bis zu 58,8 %, die fast an die FF der Zellen auf FTO-Substraten heranreichen. Die erzielten Leerlaufspannungen von maximal 0,70 V liegen jedoch deutlich unter denen der Zellen mit FTO-Frontkontakt. Die optimale Aktivierung für die HT-CdTe-Zellen auf AZO mit dünnem D-CdS lag bei 380 °C und 20 min [144].

Die geringen Wirkungsgrade und vor allem Füllfaktoren könnten durch die Auflösung des AZO-Substrates während der Aktivierung (siehe Kapitel 6.3.1, Abbildung 6.14) verursacht sein. Löst sich das Frontkontaktmaterial auf und delaminiert die CdS-Schicht vom AZO-Substrat, ist ein sehr hoher Serienwiderstand zu erwarten. Ein hoher Serienwiderstand wiederum führt zu einem geringen Füllfaktor. Bei TT-CdTe ist dieses Problem ausgeprägter, da eine längere oder heißere Aktivierung nötig ist. Zudem sind die CdTe-Körner der TT-CdTe-Schicht kleiner und die meisten Korngrenzen reichen senkrecht zum Substrat durch die ganze Schicht. Über die Korngrenzen kann es daher zu einer stärkeren Diffusion von Chlor und Wasserstoff aus der Aktivierungslösung durch das TT-CdTe kommen als das der Fall bei HT-CdTe wäre.

Ein möglicher Lösungsansatz für dieses Problem ist das Einfügen einer dünnen, nicht leitenden Pufferschicht zwischen dem AZO-Substrat und der CdS-Schicht, die das Auflösen der AZO-Schicht verhindern, oder zumindest verringern soll. Als Pufferschicht wurde zunächst eine gesputterte Schicht aus undotierten ZnO getestet. Dafür wurden Solarzellen auf AZO mit einer zusätzlichen ZnO-Schicht hergestellt und die IU-Kennlinien dieser Zellen gemessen. Die ZnO-Schicht wurde mittels Kathodenzerstäuben auf die AZO-Substrate der Firma Schott aufgebracht. Dabei wurden ca. 40 nm ZnO bei einem Druck von  $5,7 \cdot 10^{-3}$  mbar, einem Argon-Gasfluss von 2,5 sccm, einem Substrat-Target-Abstand von

10 cm und einer Leistungsdichte von  $1,23 \text{ W/cm}^2$  binnen 30 min auf das ausgeheizte AZO-Substrat gesputtert. Die aus den IU-Kennlinien bestimmten Kennwerte der TT-CdTe-Zellen auf diesen AZO/ZnO-Substraten sind in Abbildung 7.7 auf der rechten Seite gezeigt. Das Einfügen der ZnO-Schicht führt zu einer Verbesserung der Kennwerte der besten Zelle auf einer Probe, allerdings nimmt die Streuung der Kennwerte für alle 9 Zellen auf einer Probe stark zu. Vor allem die Leerlaufspannung und der Wirkungsgrad weisen unabhängig von der Aktivierungszeit eine starke Inhomogenität über der Probe auf. Durch die starke Streuung der Kennwerte ist weder eine Verbesserung noch eine Verschlechterung mit steigender Aktivierungszeit zu erkennen. Optimale Aktivierungsparameter konnten für die TT-CdTe-Zellen mit ZnO-Pufferschicht daher nicht bestimmt werden. Die beste Einzelzelle wurde mit  $380^\circ\text{C}$  für 30 min aktiviert und erreichte einen Wirkungsgrad von 7,1 %, einen FF von 48,6 %, eine  $J_{sc}$  von  $20,9 \text{ mA/cm}^2$  und eine  $V_{oc}$  von 0,70 V.

Bei einigen Zellen mit ZnO-Pufferschicht kam es nach dem Aktivierungsschritt zu einem optisch sichtbaren Ablösen der Schichten von dem Substrat. Unklar ist allerdings, ob die ZnO-Pufferschicht schlecht auf dem AZO-Substrat oder die CdS-Schicht schlecht auf der ZnO-Pufferschicht haftet. Ein Ausheizen der AZO-Substrate vor der ZnO-Abscheidung führte hierbei zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. Die schlechte Haftung und Inhomogenitäten in der Pufferschichtdicke können jedoch als Ursache für stark streuenden Kenngrößen der Solarzellen angenommen werden.

Für einen wirkungsvollen Schutz vor dem Auflösen des AZO-Frontkontakts während der Aktivierung durch eine Pufferschicht muss die Abscheidung und Schichtdicke der ZnO-Schicht erst noch optimiert werden. Denn auch in der Literatur wird undotiertes ZnO erfolgreich als Pufferschicht auf AZO-Frontkontakten verwendet [20]. Für Solarzellen mit gesputtertem CdS und CSS abgeschiedenem CdTe verwenden Dhery et al. ein AZO-Substrat der Firma Saint-Gobain mit einer geheimen Pufferschicht. Daher eignen sich möglicherweise auch andere Pufferschichten wie z.B.  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{ZnSnO}_2$  besser um das AZO-Substrat vor chemischen Einflüssen zu schützen. Weitere Schichtsysteme sollten hier also noch getestet werden. Kim et al. [65] konnten beispielsweise zeigen, dass dünne, amorphe Zn-Sn-O (ZTO)-Schichten auf dem AZO die chemische und thermische Stabilität der TCO-Schicht erhöhen.

Auch eine ungenügende Reinigung der Substrate könnte bei den Inhomogenitäten und der schlechten Haftung eine Rolle spielen. Die Reinigung der AZO-Proben sowohl außerhalb als auch innerhalb des Vakuums muss daher noch verbessert werden. Möglich wäre beispielsweise eine Reinigung der Probenoberfläche im Vakuumsystem durch Sputtern oder Sauerstoffplasma. Darüber hinaus sollten AZO-Substrate mit verschiedenen Al-Anteilen getestet werden, da die Zusammensetzung nicht nur die Dotierung sondern auch die chemische und thermische Stabilität der AZO-Schicht beeinflusst [104]. Kann das Frontkontaktmaterial durch Kathodenzerstäuben selbst hergestellt werden, ergeben sich auch durch die Variation weiterer Prozessparameter wie Druck, Proben temperatur und Gaszusammensetzung Möglichkeiten die Dotierung, Oberflächenmorphologie und -terminierung einzustellen. Die Eigenschaften der AZO-Oberfläche wiederum können die Stabilität des Substrates sowie die Haftungseigenschaften der Puffer- und CdS-Schicht beeinflussen.

Es wurde vermutet, dass die Diffusion von Chlor und Wasserstoff aus der Aktivierungslösung zur CdS/AZO-Grenzfläche und möglicherweise die Bildung von HCl an dieser Grenzfläche zur Zerstörung der Frontkontaktschicht führen. Gegen diese Mutmaßung spricht, dass die CdS-Schichten in den REM-Querschnittsbildern in Kapitel 6.3.1, Abbildung 6.14 unbeschädigt wirken, jedoch ebenfalls empfindlich gegen Salzsäure sein müssten. Bildet sich jedoch tatsächlich HCl an der AZO/CdS-Grenzfläche, muss der Wasserstoff entweder aus der Aktivierungslösung oder aus dem Substrat selbst stammen. Die Diffusion von Wasserstoff aus der Aktivierungslösung durch die CdTe-Schicht, könnte durch eine möglichst wasser- und wasserstofffreie Aktivierung vermieden werden. Dafür wurde bei einigen Proben das  $\text{CdCl}_2$  nicht mittels einer gesättigten  $\text{CdCl}_2$ /Methanol-Lösung aufgebracht, sondern in einer Vakuumkammer mittels CSS auf die Probe aufgedampft (siehe Kapitel 4.4). Anschließend wurde ein Teil der Proben in einem Rohrofen an Luft, der andere Teil im Stickstofffluss geheizt um zusätzlich den Einfluss von Wasser aus der Luft zu reduzieren. Diese "trocken aktivierten" Proben wurden in Anlehnung an [145]

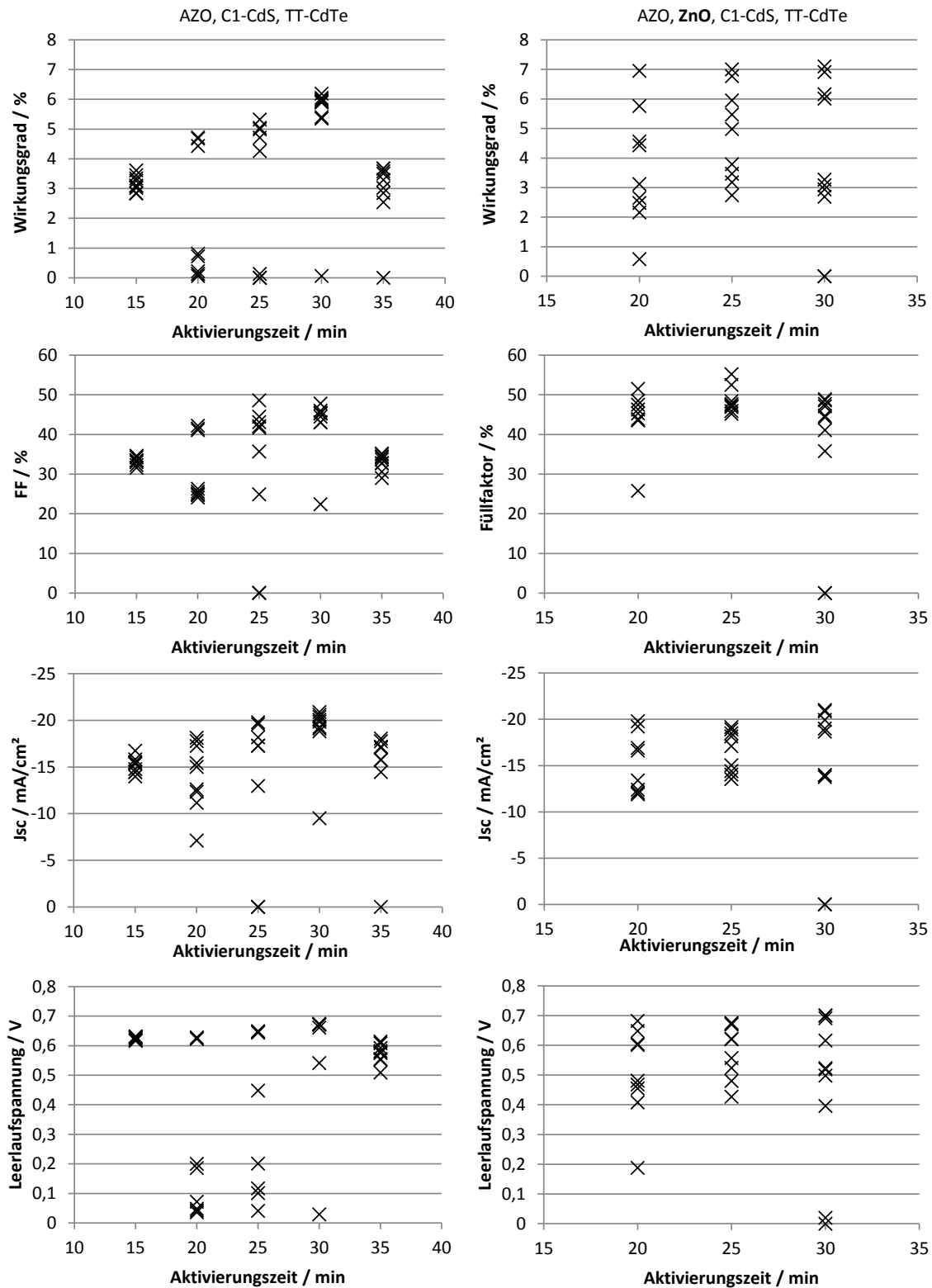


Abbildung 7.7: Aus den IU-Kennlinien bestimmte Kenngrößen von TT-CdTe-Zellen auf AZO-Substraten. Die Proben wurden bei 380 °C mit unterschiedlichen Aktivierungszeiten aktiviert. Für alle Zellen wurde das AZO-Substrat der Firma Schott, C1-CdS (mit 15s Depositionszeit), TT-CdTe und ein kupferfreier Rückkontakt (siehe Kapitel 4.5) verwendet.



bei 420 °C für 20 min geheizt. Zusätzlich zu dieser "trockenen Aktivierung" wurde das Ätzen vermieden, da der Ätzschritt, den Widerstand der AZO-Schicht stark erhöhen kann. Dafür wurde die Probe nach dem Aktivieren nur gereinigt und ein Kupfer/Gold-Kontakt aufgebracht (siehe Kapitel 4.5). Um den Einfluss des kupferhaltigen Rückkontakts von dem der veränderten Aktivierung zu unterscheiden, wurden zusätzlich zwei Zellen mit der nass-chemischen Aktivierung und Kupfer/Gold-Rückkontakt ohne NP-Ätzen hergestellt. In Tabelle 7.3 sind die Kennwerte der jeweils besten Solarzelle der Proben mit den verschiedenen Aktivierungsverfahren und Rückkontakten gegenübergestellt und in Abbildung 7.8 sind die Kennwerte aller neun Teilzellen auf den Proben graphisch dargestellt. Bei vier dieser Proben wurde D-CdS verwendet, bei einer eine gesputterte CdS-Schicht. Die Herstellung der gesputterten ca. 75 nm dicken CdS-Schicht erfolgte bei 300 °C gemäß [44]. Die Kennwerte der Probe mit gesputtertem CdS sind in Abbildung 7.8 mit schwarzen Quadraten anstatt Kreuzen markiert.

Tabelle 7.3: Kenngrößen von Solarzellen auf AZO-Substraten. Für alle Proben wurde TT-CdTe und ein kupferhaltiger Rückkontakt ohne NP-Ätzen (siehe Kapitel 4.5) verwendet.

CdS-Schicht	Akt.-Art	Akt.-Temp. / °C	Akt.-Zeit / min	Atm.	$\eta$ / %	FF / %	$J_{sc}$ / (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ / V
D-CdS, CSS	nass-chem.	380	30	Luft	6,23	42,5	21,7	0,68
D-CdS, CSS	nass-chem.	380	30	N <sub>2</sub>	5,71	56,6	17,8	0,57
D-CdS, CSS	trocken, CSS	420	20	Luft	4,94	43,7	19,1	0,59
gesput. CdS	trocken, CSS	420	20	Luft	10,7	63,0	21,4	0,80
D-CdS, CSS	trocken, CSS	420	20	N <sub>2</sub>	10,7	63,7	22,3	0,75

Die mit CdCl<sub>2</sub>-Lösung aktivierten Zellen zeigen keine deutliche Verbesserung gegenüber den Zellen mit kupferfreiem Rückkontakt (Abbildung 7.7 und Abbildung A.2 im Anhang) unabhängig davon, ob an Luft oder im Stickstofffluss aktiviert wurde. Die im Stickstofffluss aktivierte Zelle zeigt sogar etwas schlechtere Kennwerte. Die trocken aktivierten Zellen, bei denen das CdCl<sub>2</sub> mittels CSS aufgedampft wurde, weisen sehr unterschiedliche Kennwerte auf. Bei der trocken, in Stickstoff-Atmosphäre aktivierten Zelle konnte ein Wirkungsgrad von 10,7 %, ein Füllfaktor von 63,7 %, eine Kurzschlussstromdichte von 22,3 mA/cm<sup>2</sup> sowie eine Leerlaufspannung von 0,75 V erreicht werden. Dies ist eine deutliche Steigerung zu den Solarzellen mit kupferfreiem Rückkontakt und auch zu den nass-chemisch aktivierten Zellen mit kupferhaltigem Rückkontakt. Wurde zur Aktivierung das mit CSS aufgebrachte CdCl<sub>2</sub> an Luft geheizt, wurden auf verschiedenen Proben maximale Wirkungsgrade zwischen 4,9 % und 10,7 % erzielt. Bei der Probe mit einem maximalen Wirkungsgrad von 10,7 % wurde die CdS-Schicht jedoch durch Sputtern, nicht wie bei den anderen Proben mit CSS abgeschieden. Aus den Daten geht daher nicht hervor, ob die starken Unterschiede in den Kennwerten dieser beiden Proben auf die verschiedenen CdS-Schichten, oder auf eine schlechte Reproduzierbarkeit der Aktivierung an Luft zurückzuführen sind. Ursache für eine schlechte Reproduzierbarkeit bei der Aktivierung an Luft könnte eine schwankende Luftfeuchtigkeit während der Aktivierungsprozesse sein. Zur genaueren Untersuchung dieses Sachverhalts müsste eine höhere Stückzahl an Proben mit gesputterten und CSS-abgeschiedenen CdS-Schichten untersucht werden. Die starke Verbesserung der Kennwerte nur bei den trocken aktivierten Zellen deutet darauf hin, dass in erster Linie die Änderung der Aktivierungsart und nicht der kupferhaltige Rückkontakt und das damit verbundene Unterlassen der NP-Ätze für die große Verbesserung aller Kennwerte verantwortlich ist. Darüber hinaus kann aus den schlechten Kennwerten der in Stickstoff aktivierten Zelle, bei der das CdCl<sub>2</sub> nass-chemisch aufgebracht wurde, geschlossen werden, dass nicht die Aktivierung unter Stickstofffluss alleine zu einer Verbesserung führt. Neben dem bei der nass-chemischen Aktivierung verwendeten Lösungsmittel könnte auch eine hohe Luftfeuchtigkeit beim Aktivierungs-Heizschritt negative Auswirkungen auf die Effizienz der Solarzellen haben und sollte daher, durch Aktivieren im Stickstofffluss oder trockener Luft, vermieden werden. Diese Beobachtungen geben einen Hinweis darauf, dass tatsächlich die Anwesenheit von Wasser oder Wasserstoff während des Aktivierungsschritts ein Problem für die Solarzellen darstellt. Die Vermutung, dass sich an

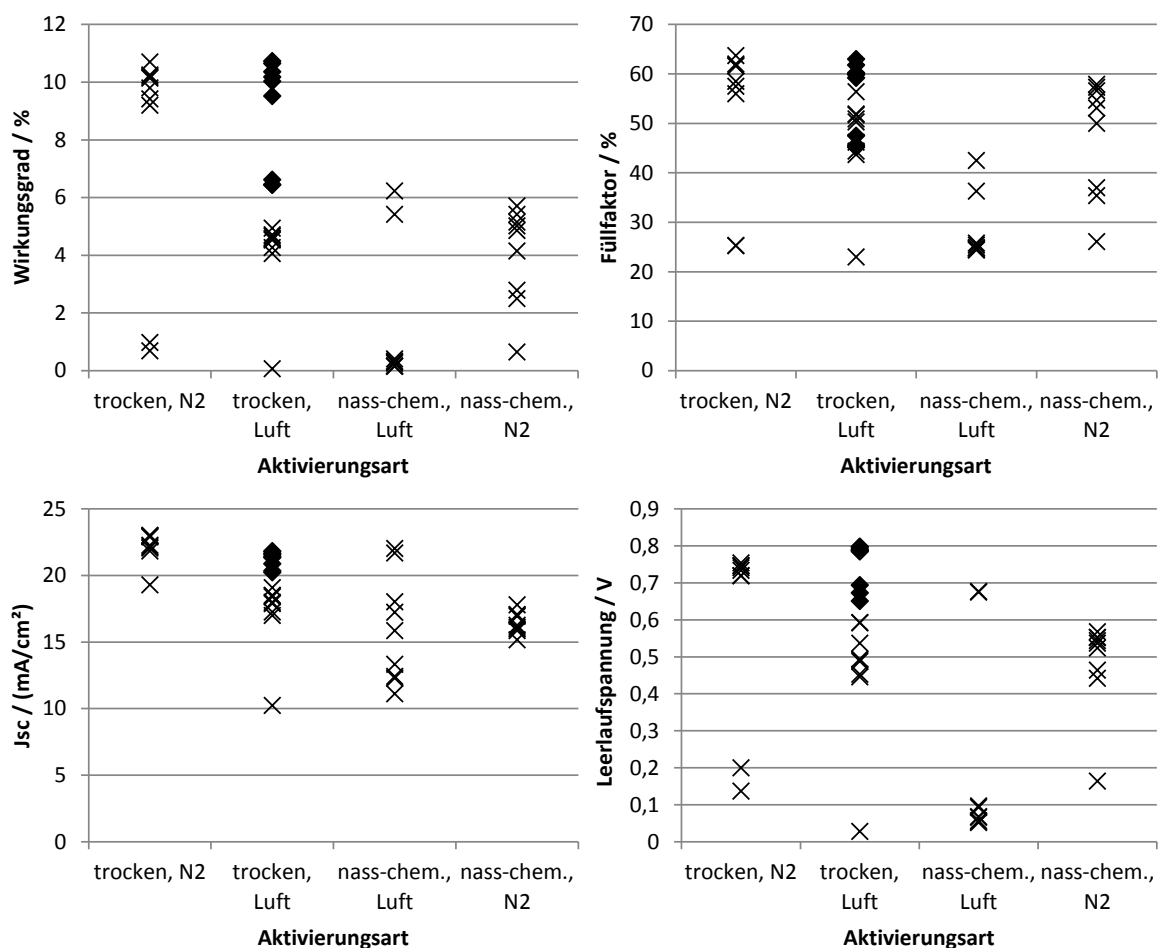


Abbildung 7.8: Aus den IU-Kennlinien bestimmte Kenngrößen von TT-CdTe-Zellen auf AZO-Substraten in Abhängigkeit von der Aktivierungsart. Für alle Zellen wurde das AZO-Substrat der Firma Schott verwendet. Die mit Kreuzen markierten Kenngrößen sind Solarzellen mit D-CdS-Schicht (CSS-Abscheidung,  $T_{sub} = 380\text{ °C} - 420\text{ °C}$ ) zuzuordnen. Die mit schwarzen Quadraten markierten Kennwerte gehören zu einer Probe mit gesputterter CdS-Schicht. Die CdTe-Schicht wurde für alle Proben bei einer Substrattemperatur von  $340\text{ °C}$  abgeschieden (TT-CdTe) und ein kupferhaltiger Rückkontakt ohne NP-Ätzen wurde wie in Kapitel 4.5 beschrieben präpariert.

---

der AZO/CdS-Grenzfläche HCl bildet, welches das Frontkontaktmaterial beschädigt, scheint hiermit untermauert.

---

#### 7.4 Zusammenfassung Solarzellen mit reduzierten Substrattemperaturen bei der CdTe-Deposition

---

Morphologie und Textur der TT-CdTe- und HT-CdTe-Schichten unterscheiden sich, wie in Kapitel 6.1 gezeigt, deutlich voneinander. Unterschiedliche, optimale Aktivierungsparameter für HT- und TT-CdTe waren daher zu erwarten. Bei HT-CdTe führt eine Aktivierung von 25 min bei 380 °C zu den besten Ergebnissen. Um die besten Aktivierungsparameter für TT-CdTe zu finden wurde die Aktivierungszeit sowohl bei 380 °C, als auch bei 400 °C variiert. Die höheren FF (bis 63,4 %) und  $J_{sc}$  (bis 22,1 mA/cm<sup>2</sup>) wurden dabei mit einer Aktivierungstemperatur von 400 °C erzielt. Die beste Leerlaufspannung zeigte jedoch eine Zelle, die bei 380 °C für 35 min aktiviert wurde. Generell zeigen  $V_{oc}$  und FF die höchsten Werte für mittlere Aktivierungszeiten,  $J_{sc}$  dagegen steigt mit längerer Aktivierungszeit stetig an. Eine Aktivierung bei 400 °C für 30 min führte zum höchsten Wirkungsgrad. Längere Aktivierungszeiten bei einer Aktivierungstemperatur von 400 °C und höhere Aktivierungstemperaturen müssen jedoch noch getestet werden.

Quanteneffizienzmessungen ergaben, dass die höhere Kurzschlussstromdichte für heißer aktivierte Proben vor allem auf eine höhere EQE im Wellenlängenbereich unter 500 nm und damit auf eine dünnere CdS-Schicht zurückzuführen ist. Darüber hinaus führt eine längere oder heißere Aktivierung zu einem geringeren Abfall der Quantenausbeute zwischen 580 nm und 820 nm. Dies deutet auf eine geringere Rekombination von Ladungsträgern im CdTe hin. Der Vergleich der EQE-Messungen einer HT-CdTe- und einer TT-CdTe-Solarzelle, jeweils mit optimierten Aktivierungsparametern aktiviert, zeigte, dass die CdS-Schicht in der HT-CdTe-Zelle dünner ist, als in der TT-CdTe-Zelle, oder in der Nähe der Grenzfläche im HT-CdTe weniger Ladungsträger rekombinieren. Ursache für eine dünnere CdS-Schicht in den HT-CdTe-Zellen könnte ein Abdampfen des CdS vor der CdTe-Deposition sein. Darüber hinaus ergab sich eine höhere EQE für die HT-CdTe-Zelle im Bereich zwischen 500 nm und 580 nm und eine höhere EQE der TT-CdTe-Zelle im Bereich zwischen 580 nm und 820 nm. Beides deutet darauf hin, dass es bei der TT-CdTe-Zelle aufgrund der längeren und heißeren Aktivierung, aber auch aufgrund der höheren Dichte an Korngrenzen, zu einer stärkeren Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche kommt. Tellur in der CdS-Schicht verringert deren Bandlücke und in der TT-CdTe-Zelle wird auch zwischen 500 nm und 580 nm Licht in der CdS-Schicht absorbiert. Die vollständige Rekristallisation der TT-CdTe-Körner während der Aktivierung resultiert in einer geringeren Defektdichte als bei der HT-CdTe-Schicht die nur wenig rekristallisiert. Im aktivierten TT-CdTe rekombinieren daher vermutlich weniger Ladungsträger als im aktivierten HT-CdTe.

In Abschnitt 7.1.2 konnte weiter gezeigt werden, dass die CdS-Depositionsparameter einen merklichen Einfluss auf die Solarzellen-Performance haben. Der höchste Füllfaktor und Wirkungsgrad (10,9 %) wurde dabei mit einer CdS-Schicht erzielt, bei deren Abscheidung die Substrattemperatur von 380 °C auf 420 °C anstieg (CdS-Schicht D). Die geringste Kurzschlussstromdichte, allerdings auch die wenigsten Kurzschlüsse und die höchste Leerlaufspannung traten bei der Verwendung von C1-CdS (höchste verwendete Abscheiderate, siehe Tabelle 5.1) auf. Quanteneffizienzmessungen geben einen Hinweis darauf, dass entweder weniger Ladungsträger nahe der CdS/CdTe-Grenzfläche im CdTe auf C1-CdS rekombinieren als im CdTe auf D-CdS, oder die C1-CdS-Schicht nach der Aktivierung dünner ist als die D-CdS-Schicht, obwohl direkt nach der Deposition der umgekehrte Fall vorliegen sollte. Weitere Verbesserungen ergeben sich daher möglicherweise in einer weiteren Reduktion der C1-Abscheidedauer und damit der CdS-Schichtdicke.

Die Einführung eines kupferhaltigen Rückkontakts gemäß Kapitel 4.5 ergab eine Verbesserung des Füllfaktors und der Kurzschlussstromdichte auf  $FF = 64,9 \%$  und  $J_{sc} = 23,9 \text{ mA/cm}^2$  jedoch keine Verbesserung in der Leerlaufspannung. Mit diesem kupferhaltigen Rückkontakt konnte eine TT-CdTe-Zelle mit einem Wirkungsgrad von 12,0 % erzielt werden. Dieser Wert ist vergleichbar mit Ergebnissen von Perrenoud et al. [20] für Solarzellen, die auf Pilkington TEC15 mit HVE abgeschieden wurden. CSS mit

---

reduzierten Substrattemperaturen sollte aufgrund der höheren Durchsätze allerdings die interessantere Methode für die industrielle Herstellung von Solarzellen darstellen.

Wurden TT-CdTe-Zellen auf AZO-Substraten mit der klassischen Aktivierung mit  $\text{CdCl}_2$ /Methanol-Lösung hergestellt, konnten keine guten Wirkungsgrade erzielt werden (Kapitel 7.3). Die Füllfaktoren dieser Solarzellen liegen mit  $\text{FF} \leq 48,6 \%$  deutlich unter denen von Solarzellen auf FTO-Substraten. Das Problem scheint dabei vor allem in einem sehr hohen Serienwiderstand zu liegen. Auch die Leerlaufspannungen der TT-CdTe-Solarzellen auf AZO liegen mit  $V_{oc} \leq 0,67 \text{ V}$  unter den Werten vergleichbarer Zellen mit FTO-Frontkontakt. Mit HT-CdTe konnten auf AZO-Substraten und einer dünnen D-CdS-Schicht immerhin Wirkungsgrade bis zu  $9,2 \%$  erreicht werden. Mit Leerlaufspannungen  $V_{oc} \leq 0,70 \text{ V}$  zeichnet sich jedoch auch hier Verbesserungspotential ab. Es wird vermutet, dass die in Kapitel 6.3 beobachtete Delamination der CdS-Schicht und die Auflösung des AZO-Frontkontakts die Ursachen für die schlechten Füllfaktoren und Leerlaufspannungen sind, vor allem bei den TT-CdTe-Zellen auf AZO-Frontkontakt. Die Einführung einer  $40 \text{ nm}$  dicken undotierten ZnO-Pufferschicht zum Schutz des AZO-Frontkontakts führte bei den TT-CdTe-Zellen zu einer Verbesserung der besten Kennwerte auf einer Probe ( $\eta \leq 7,1 \%$ ) jedoch zu einer stärkeren Streuung der Werte über die neun Zellen (siehe Abbildung 7.7 rechts). Bei einigen Zellen kam es zudem zu einer sichtbaren Ablösung der Schichten vom Substrat. Eine homogene ZnO-Schichtabscheidung muss daher erst noch optimiert werden. Darüber hinaus sollte die Reinigung der AZO-Substrate verbessert werden, um eine gute Haftung der ZnO-Schicht auf dem AZO-Substrat zu gewährleisten. Auch die Verwendung anderer Materialien als Pufferschicht wie z.B. Zinkstannate könnten zu einer Verbesserung der Solarzellen beitragen. Unabhängig von dem Einsatz undotierter Pufferschichten zum Schutz des AZO-Substrates konnte gezeigt werden, dass das Vermeiden von Wasser und Wasserstoff während des Aktivierungsschrittes zu einer Verbesserung der Solarzellen-Effizienz führen kann. Dazu wurde das  $\text{CdCl}_2$  in einer Vakuumkammer mit CSS aufgedampft und die Probe anschließend zur Aktivierung in einem Rohrofen im Stickstofffluss bei  $420^\circ\text{C}$   $20 \text{ min}$  geheizt; ohne vorheriges NP-Ätzen wurde ein kupferhaltiger Rückkontakt aufgebracht. Mit diesen Zellen konnte ein Wirkungsgrad von  $10,7 \%$ , ein Füllfaktor von  $63,7 \%$ , eine Kurzschlussstromdichte von  $22,3 \text{ mA/cm}^2$  und eine Leerlaufspannung von  $0,75 \text{ V}$  erreicht werden. Weitere Versuche mit dieser trockenen Aktivierung ohne kupferhaltigen Rückkontakt, sowie eine Optimierung der Aktivierungsparameter stehen noch aus.

---

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Abscheidung der CdS- und CdTe-Schichten für Dünnschichtsolarzellen wurde in dieser Arbeit Close Space Sublimation verwendet, eine Abscheidemethode, die einen sehr hohen Durchsatz ermöglicht und somit attraktiv für die industrielle Herstellung der Solarzellen ist.

Das Verständnis und die Kontrolle des Wachstums der Halbleiterschichten ist essentiell für die Realisierung hoch effizienter Dünnschichtsolarzellen. Es wurden daher Untersuchungen zu den Auswirkungen der Abscheideparameter wie Substrattemperatur und Depositionsrates auf das Wachstum der Schichten durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Substrateigenschaften auf das Schichtwachstum und die Solarzelleneffizienz untersucht. Für diese Experimente wurden die verschiedenen Schichten mit AFM, REM, XRD, XPS/UPS charakterisiert. Die Qualität der hergestellten Solarzellen wurde anhand von IU-Kennlinien- und EQE-Messungen bewertet.

Die Textur der CdS-Schicht wird von der Vorzugsorientierung und Oberflächenterminierung des verwendeten Substratmaterials beeinflusst. So konnte gezeigt werden, dass sowohl eine Vorzugsorientierung in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung, als auch eine oxidierte Oberfläche des  $\text{SnO}_2$ -Substrates das CdS-Wachstum in  $\langle 0001 \rangle$ -Orientierung fördern (Kapitel 5.2). Auf  $\langle 0001 \rangle$ -texturierten ZnO-Substraten weisen die abgeschiedenen CdS-Schichten unabhängig von den Abscheideparametern eine noch deutlichere  $\langle 0001 \rangle$ -Fasertextur auf als auf FTO-Substraten (Kapitel 5.2). Die Rauigkeit der CdS-Schichten hängt linear von der Rauigkeit der Substrate ab. Kornform und Korngröße werden stärker von den Parametern bei der CdS-Schichtabscheidung als von den Substrateigenschaften beeinflusst. So führen eine hohe Depositionsrates und geringe Substrattemperatur zu einer Schicht aus kleineren Körnern mit einer eckigen Form, während geringe Raten und hohe Substrattemperaturen zur Ausbildung größerer, runder CdS-Körner und einer höheren Schichtrauigkeit führen (Kapitel 5.1). Darüber hinaus deutet sich ein Einfluss der CdS-Abscheide-Parameter auf die elektrischen Kenngrößen der Solarzelle an. So konnte ein positiver Effekt der Verwendung von hohen Depositionsrates bei der CdS-Abscheidung auf die Leerlaufspannung und die Effizienz der Solarzelle beobachtet werden (Kapitel 5.2.4).

Auch das Wachstum der CdTe-Schichten wird von der Substrattemperatur während der CdTe-Abscheidung beeinflusst. TT-CdTe-Schichten, die mit einer maximalen Substrattemperatur von  $340^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden, zeigen ein kolumnares Korngefüge mit einem lateralen Korndurchmesser von ca.  $0,7\text{ }\mu\text{m}$ . HT-CdTe-Schichten, bei denen die Substrattemperatur während der Herstellung  $520^\circ\text{C}$  erreicht, weisen globulare Körner mit einer sehr weiten Korngrößenverteilung mit einem mittleren Korndurchmesser von ca.  $1,4\text{ }\mu\text{m}$  auf. Das kolumnare Gefüge der TT-CdTe-Schichten weist dabei eine Fasertextur in  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung auf, wohingegen die HT-CdTe-Schichten eine leichte Vorzugsorientierung in  $\langle 400 \rangle$ -Richtung zeigen. Die Rauigkeit der CdTe-Schichten wird ebenfalls stark von der Substrattemperatur bei der CdTe-Deposition beeinflusst. TT-CdTe-Schichten zeigen mit  $\text{RMS} \approx 65\text{ nm}$  deutlich glattere Oberflächen als HT-CdTe-Schichten mit  $\text{RMS} \approx 155\text{ nm}$  (Kapitel 6.1).

Darüber hinaus fällt auf, dass bei den TT-CdTe-Schichten eine sehr hohe Porosität an den Korngrenzen vorliegt, die in REM-Querschnittsbildern der HT-CdTe-Schichten nicht zu erkennen ist. Anhand von Querschnittsbildern im BSE-Kontrast konnte zudem eine sehr hohe Konzentration an Zwillingskorngrenzen bei beiden Schichtarten nachgewiesen werden (siehe Kapitel 6.1.1). Auch Untergrunderhöhungen bei ca.  $44^\circ$  und  $65^\circ$  in den Röntgendiffraktogrammen der TT-CdTe-Schichten könnten auf Ansammlungen von Stapelfehlern hindeuten.

Die mit verschiedenen Parametern hergestellten CdS-Schichten zeigen wenig Einfluss auf die Morphologie und Textur der darauf aufwachsenden CdTe-Schichten (Kapitel 6.2.1). Das verwendete TCO-Material dagegen kann die Textur der CdTe-Schicht deutlich beeinflussen. So wurde auf AZO/CdS-Substraten für das TT-CdTe ebenfalls kolumnares Kornwachstum, jedoch mit einer leichten Vorzugsorientierung in  $\langle 400 \rangle$ -Richtung, anstatt einer Fasertextur in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung wie auf FTO/CdS, beobachtet. Auch die Oberflächenstruktur der HT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS unterschied sich deutlich von der auf FTO/CdS, was jedoch auf eine abweichende Substrattemperatur und damit auf Reevaporation des CdTe an der Oberfläche zurückgeführt werden kann (Kapitel 6.2.1).

---

Der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierungsschritt führt sowohl in der CdS- als auch in der CdTe-Schicht zu deutlichen Veränderungen. So konnte anhand von REM-Querschnittsbildern gezeigt werden, dass in den CdS-Schichten der aktivierten Zellen auf FTO-Substraten einzelne Körner fehlen, andere dagegen deutlich gewachsen erscheinen. Die Zellen auf AZO dagegen weisen in der CdS-Schicht nahezu keine Veränderung durch die Aktivierung auf. Allerdings wird bei diesen Zellen Delamination an der AZO/CdS-Grenzfläche und teilweise Auflösung des AZO-Frontkontaktmaterials beobachtet (Kapitel 5.2.1 und 6.3.1).

Bei den CdTe-Schichten wirkt sich die Aktivierung vornehmlich auf TT-CdTe-Schichten aus. Die Morphologie der HT-CdTe-Schichten scheint kaum verändert. Die TT-CdTe-Schichten dagegen erfahren durch den Aktivierungsschritt eine vollständige Rekristallisation. Aus dem kolumnaren Gefüge der TT-CdTe-Schichten werden dreidimensionale Körner, die in Kornform und Korngröße denen der HT-CdTe-Schichten ähneln. Auf FTO/CdS wandelt sich bei dieser Rekristallisation die  $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur der nicht aktivierten Schichten zu einer leichten Vorzugsorientierung in  $\langle 400 \rangle$ -Richtung um, wie sie für die nicht aktivierten HT-CdTe-Schichten beobachtet wird. Auf AZO/CdS wird nach der Aktivierung der TT-CdTe-Schichten eine Vorzugsorientierung in  $\langle 531 \rangle$ -Richtung beobachtet (siehe Kapitel 6.3.1).

Darüber hinaus geben REM-Querschnittsbilder im BSE Kontrast, sowie die Auswertung der Röntgendiffraktogramme Hinweise darauf, dass die Stapelfehlerdichte in den TT-CdTe-Schichten während der Aktivierung verringert wird (Kapitel 6.3.1).

Die Bildung einer  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase durch Interdiffusion an der CdS/CdTe Grenzfläche infolge der  $\text{CdCl}_2$ -Aktivierung wird in der Literatur mit verschiedenen Methoden untersucht [28, 13, 23]. In dieser Arbeit konnte diese Mischphase jedoch nicht direkt mithilfe von REM- oder TEM-Querschnitten nachgewiesen werden. Das Auftreten einer Reihe kleinerer Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen der aktivierten CdTe-Proben kann allerdings auf die Bildung einer  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphase mit hexagonaler Kristallstruktur zurückgeführt werden (siehe Abbildung 6.19). Andererseits ist es ebenfalls nicht auszuschließen, dass diese Reflexe von Chloriden und Oxiden auf der CdTe-Oberfläche der aktivierten Proben herrühren.

Bei den aktivierten Proben auf AZO werden in REM-Querschnittsbildern dunkle Streifen oder Risse an den CdTe-Korngrenzen beobachtet. Dieses Phänomen zeigt sich besonders stark ausgeprägt bei den TT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS. An den Stellen an denen die Risse bis zur CdS-Schicht reichen, löst sich das AZO unter der CdS-Schicht auf. Aber auch an anderen Stellen kommt es zu Delamination der CdS-Schicht vom AZO-Substrat (Abbildung 6.14). Es wurde vermutet, dass die Ursache für das Auflösen des AZO-Kontakts und der Delamination mit der Diffusion von Chlor aus der Aktivierungslösung an die AZO/CdS-Grenzfläche zusammen hängt. Bildet sich mit Wasserstoff aus dem Lösungsmittel der Aktivierungslösung, oder auf dem TCO-Material selbst Salzsäure, könnte diese den AZO-Frontkontakt angreifen und dabei Sauerstoff an die CdS-Schicht abgeben. Eine Sauerstoffdotierung der CdS-Schicht wiederum kann die Interdiffusion an der CdS/CdTe-Grenzfläche unterdrücken [164] und könnte somit die geringe Veränderung der CdS-Schichten während der Aktivierung auf AZO im Vergleich zu denen auf FTO erklären. Trotz großer Lücken dieser Theorie wurde in Kapitel 7.3 für die Herstellung von TT-CdTe-Zellen auf AZO-Substraten eine lösemittelfreie Aktivierung getestet. Die gezielte Dotierung der CdS-Schichten mit Sauerstoff mit dem Ziel dünne sowie dichte CdS-Schichten zu realisieren, stellt eine interessante Forschungsaufgabe für die Zukunft dar.

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Abhängigkeit des CdTe-Wachstums von der Substrattemperatur (Kapitel 6.1) und der Doktorarbeit von J. Luschitz [31] wurde ein CSS-CdTe-Abscheideprozess bei reduzierten Substrattemperaturen entwickelt. Die Untersuchungen zu den Auswirkungen der Aktivierung in Kapitel 6.3 haben gezeigt, dass die Aktivierung insbesondere für die TT-CdTe-Proben eine sehr große Rolle spielt. Daher wurden in erster Linie die Aktivierungsparameter für den CdTe-Abscheideprozess bei reduzierten Substrattemperaturen optimiert.

Für HT-CdTe-Schichten zeigte sich in dieser Arbeitsgruppe eine Aktivierung von 25 min bei  $380^\circ\text{C}$  als optimal. Der beste Wirkungsgrad für TT-CdTe-Zellen auf einem FTO-Substrat und mit kupferfreiem Rückkontakt wurde in Kapitel 7.1 mit einer Aktivierung bei  $400^\circ\text{C}$  für 30 min erzielt. Die höchsten Füllfaktoren und Leerlaufspannungen ergaben sich für mittlere Aktivierungszeiten. Die Kurzschluss-

---

stromdichte dagegen zeigte einen Anstieg mit steigender Aktivierungstemperatur und Aktivierungszeit. Quanteneffizienzmessungen geben Hinweise darauf, dass diese erhöhte Kurzschlussstromdichte bei längerer oder heißerer Aktivierung auf eine dünnere CdS-Schicht und eine geringere Ladungsträgerrekombination im CdTe zurückzuführen ist (Kapitel 7.1). Dies deckt sich mit den Beobachtung in REM-Querschnittsbildern und XRD-Messungen aus Kapitel 6.3, die Hinweise darauf geben, dass der Aktivierungsschritt die Defektdichte im CdTe reduziert. Der Vergleich der HT- und TT-CdTe-Zellen mit jeweils optimierten Aktivierungsparametern ergibt eine geringere Ladungsträgerrekombination im vollständig rekristallisierten TT-CdTe als im aktivierten HT-CdTe. Darüber hinaus weisen die Quanteneffizienzmessungen darauf hin, dass es während der Aktivierung bei den TT-CdTe-Schichten zu einer stärkeren Durchmischung an der CdS/CdTe-Grenzfläche kommt als bei den HT-CdTe-Schichten (Kapitel 7.1).

Auch die Prozessparameter der CdS-Abscheidung haben einen Einfluss auf die Effizienz der TT-CdTe-Schichten. Beste Füllfaktoren und Wirkungsgrade bis zu 10,9 % mit kupferfreiem Rückkontakt und TT-CdTe wurden mit einer CdS-Schicht erzielt, bei deren Abscheidung eine ansteigende Substrattemperatur verwendet wurde (Kapitel 7.1.2). Die CdS-Abscheidung mit der höchsten Depositionsrate führte zur höchsten Leerlaufspannung, allerdings auch zur geringsten Kurzschlussstromdichte der TT-CdTe-Solarzellen mit kupferfreiem Rückkontakt. Verluste in der Quanteneffizienz sind bei Zellen mit dieser CdS-Schicht vor allem für Wellenlängen unter 500 nm zu verzeichnen (Kapitel 7.1.2), was auf eine starke Absorption in der CdS-Schicht hinweisen kann. In Zukunft sollten daher dünnere CdS-Schichten mit der gleichen Depositionsrate getestet werden.

Wurden TT-CdTe-Zellen auf AZO-Substraten mit der gleichen  $\text{CdCl}_2$ /Methanol-Lösung zur Aktivierung benetzt wie die Zellen auf FTO-Substraten, konnten keine vergleichbaren Wirkungsgrade erreicht werden (Kapitel 7.3). Vermutlich führte die in den Kapiteln 5.2.1 und 6.3.1 beobachtete Delamination der CdS-Schicht vom AZO-Substrat zu den geringen Füllfaktoren ( $\leq 49\%$ ) und Leerlaufspannungen ( $\leq 0,67\text{ V}$ ). Die Einführung von undotierten ZnO-Pufferschichten zum Schutz des AZO-Frontkontakts zeigte Verbesserungspotential, Haftung und Homogenität der ZnO-Schichten auf den AZO-Substraten muss jedoch noch deutlich verbessert werden (Kapitel 7.3). Dazu sollten sowohl die Reinigung der AZO-Substrate, als auch die Abscheideparameter bei der Herstellung der Pufferschicht optimiert werden. Auch die Untersuchung und Optimierung von weiteren Materialien (z.B. Zinkstannate) als Pufferschicht auf AZO könnte in Zukunft einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung von CdTe-Solarzellen auf AZO-Substraten darstellen, da auch andere Forschungsgruppen [19, 21, 20], die Wirkungsgrade über 10 % mit AZO-Frontkontakten erzielen, spezielle Pufferschichten verwenden.

Neben der Einführung einer undotierten Pufferschicht, konnte in dieser Arbeit auch eine Verbesserung der Solarzellen auf AZO-Substraten durch eine lösemittelfreie Aktivierung gezeigt werden. Als Konsequenz aus der in Kapitel 6.3.1 formulierten Vermutung, dass sich an der Grenzfläche bildendes HCl das Frontkontaktmaterial schädigt, wurde dafür eine möglichst wasser- und lösemittelfreie Aktivierung verwendet. Aufgrund der Ergebnisse in der Diplomarbeit von M. Motzko [144] zu den Auswirkungen der NP-Ätze auf das AZO-Frontkontaktmaterial, wurde durch die Verwendung eines kupferhaltigen Rückkontakts zusätzlich der Ätzschritt vermieden. So konnten auch auf AZO-Substraten Wirkungsgrade bis zu 10,7 % und Füllfaktoren bis 63,7 % erzielt werden (Kapitel 7.3). Systematische Untersuchungen zum Einfluss der trockenen Aktivierung, des NP-Ätzschritts und der Rückkontaktzusammensetzung auf die Effizienz der TT-CdTe-Solarzellen auf AZO-Substraten stehen allerdings noch aus.

Auch bei den TT-CdTe-Zellen auf FTO-Frontkontakt führte die Verwendung eines kupferhaltigen Rückkontakts zu einer deutlichen Steigerung des Wirkungsgrades und des Füllfaktors. Es konnte ein maximaler Wirkungsgrad von 12,0 % mit dem TT-Prozess erzielt werden (siehe Kapitel 7.2). Dieser Wert ist vergleichbar mit anderen TT-Prozessen, mit denen allerdings kein so hoher Durchsatz erreicht werden kann wie mit CSS. Der entwickelte TT-CSS-Prozess zur Abscheidung der CdTe-Absorberschicht kann deshalb für die industrielle Herstellung der CdTe-Schichten für Solarzellen eine interessante Alternative darstellen.

---

# Literaturverzeichnis

- [1] Agency, International E.: World Energy Outlook. 2009
- [2] Schindler, Jörg ; Zittel, Werner: Zukunft der weltweiten Erdölversorgung. Otto-brunn/Deutschland : [www.energywatchgroup.org](http://www.energywatchgroup.org), Mai 2008
- [3] Versorgungssicherheit statt Abhängigkeit. <http://www.solarbusiness.de/fakten/sonnenenergie-vier-gute-gruende/versorgungssicherheit-statt-abhaengigkeit/>, Oktober 2011
- [4] Nitsch, J. ; Krewitt, W. ; Nast, M. ; Viebahn, P. ; Gärtner, S. ; Pehnt, M. ; Reinhardt, G. ; Schmidt, R. ; Uihlein, A. ; Scheurlen, K. ; Barthel, C. ; Fishedick, M. ; Merten, F.: Ökologisch optimierter Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energien in Deutschland / Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) Insittut für Technische Thermodynamik; Institut für Energie- und Umweltforschung (ifeu); Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie. Stuttgart, Heidelberg, Wuppertal, Februar 2004. – Forschungsbericht. – Forschungsvorhaben im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, FKZ 901 41 803
- [5] Merkel, A.: Regierungserklärung von Bundeskanzlerin Angela Merkel zur Energiepolitik "Der Weg zur Energie der Zukunft". Juni 2011
- [6] Green, M. A. ; Emery, K. ; Hishikawa, Y. ; Warta, W.: Solar cell efficiency tables (Version 38). In: Progress in Photovoltaics: Research and Applications 19 (2011), S. 565–572
- [7] Kapitel 14 Cadmium Telluride Solar Cells. In: McCandless, B.E. ; Sites, J.R.: Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. John Wiley & Sons, 2003, S. 617–662
- [8] Groom, Nichola: First Solar touts record-setting cell efficiency. <http://www.reuters.com/article/2011/07/26/us-firstsolar-idUSTRE76P5E020110726>, Juli 2011
- [9] Kanellos, Michael: First Solar Sets Efficiency Record: 17.3 Percent. <http://www.greentechmedia.com/articles/read/first-solar-sets-efficiency-record-17.3-percent/>, Juli 2011
- [10] First-Solar: Homepage der Firma First Solar. <http://www.firstsolar.com>, August 2011
- [11] Kapitel 13 Photodetectors and Solar Cells. In: Sze, S . M. ; Ng, Kwok K.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007, S. 663–742
- [12] Wu, X. ; Asher, S. ; Levi, D. H. ; King, D. E. ; Yan, Y. ; Gessert, T. A. ; Sheldon, P.: Interdiffusion of CdS and Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> layers and its application in CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. In: Journal of Applied Physics 89 (2001), Nr. 8, S. 4564–4569. – ISSN 00218979
- [13] Ferekides, C. S. ; Marinskiy, D. ; Viswanathan, V. ; Tetali, B. ; Palekis, V. ; Selvaraj, P. ; Morel, D. L.: High efficiency CSS CdTe solar cells. In: Thin Solid Films 361-362 (2000), Februar, S. 520–526. – ISSN 0040–6090
- [14] Touseková, J. ; Kindl, D. ; Dobiášová, L. ; Tousek, J.: Influence of growth and microstructure of chemical deposited CdS films on the electrical properties of CdS/CdTe solar cells. In: Sol. Energy Mater. Sol. Cells 53 (1998), S. 177
- [15] Romeo, A ; Baetzner, D.L ; Zogg, H ; Vignali, C ; Tiwari, A.N: Influence of CdS growth process on structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 67 (2001), März, Nr. 1-4, S. 311–321. – ISSN 0927–0248



- 
- [16] Han, Junfeng ; Spanheimer, C. ; Haindl, G. ; Fu, Ganhua ; Krishnakumar, V. ; Schaffner, J. ; Fan, Chunjie ; Zhao, Kui ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (2011), März, Nr. 3, S. 816–820. – ISSN 0927–0248
- [17] Moutinho, H. R. ; Albin, D. ; Yan, Y. ; Dhere, R. G. ; Li, X. ; Perkins, C. ; Jiang, C. S. ; To, B. ; Al-Jassim, M. M.: Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application. In: Thin Solid Films 436 (2003), Juli, Nr. 2, S. 175–180. – ISSN 0040–6090
- [18] Lee, Y. H. ; Lee, W. J. ; Kwon, Y. S. ; Yeom, G. Y. ; Yoon, J. K.: Effects of CdS substrates on the physical properties of polycrystalline CdTe Films. In: Thin Solid Films 341 (1999), März, Nr. 1-2, S. 172–175. – ISSN 0040–6090
- [19] Gupta, A. ; Compaan, A.D.: All-sputtered 14% CdS-CdTe thin-film solar cell with ZnO:Al transparent conducting oxide. In: Applied Physics Letters 85 (2004), S. 684–686
- [20] Perrenoud, J. ; Kranz, L. ; Buecheler, S. ; Pianezzi, F. ; Tiwari, A.N.: The use of aluminium doped ZnO as transparent conductive oxide for CdS/CdTe solar cells. In: Thin Solid Films In Press, Corrected Proof (2011), S. –. – ISSN 0040–6090
- [21] Dhere, Ramesh G. ; Bonnet-Eymard, Maximilien ; Charlet, Emilie ; Peter, Emmanuelle ; Duenow, Joel N. ; Li, Jian V. ; Kuciauskas, Darius ; Gessert, Timothy A.: CdTe solar cell with industrial Al:ZnO on soda-lime glass. In: Thin Solid Films In Press, Corrected Proof (2010), S. –. – ISSN 0040–6090
- [22] Jaegermann, W. ; Klein, A. ; Mayer, T.: Interface Engineering of Inorganic Thin-Film Solar Cells - Materials-Science Challenges for Advanced Physical Concepts. In: Advanced Materials 21 (2009), S. 4196–4206
- [23] Paulson, P. D. ; Dutta, V.: Study of in situ CdCl<sub>2</sub> treatment on CSS deposited CdTe films and CdS/CdTe solar cells. In: Thin Solid Films 370 (2000), Juli, Nr. 1-2, S. 299–306. – ISSN 0040–6090
- [24] Major, J.D. ; Durose, K.: Early stage growth mechanisms of CdTe thin films deposited by close space sublimation for solar cells. In: Solar Energy Materials and Solar Cells In Press, Corrected Proof (2011), S. –. – ISSN 0927–0248
- [25] Romeo, A. ; Baetzner, D. L. ; Zogg, H. ; Tiwari, A. N.: Recrystallization in CdTe/CdS. In: Thin Solid Films 361-362 (2000), S. 420 – 425. – ISSN 0040–6090
- [26] McCandless, B.E. ; Moulton, L.V. ; Birkmire, R.W.: Recrystallization and Sulfur Diffusion in CdCl<sub>2</sub>-Treated CdTe/CdS Thin Films. In: Progress in Photovoltaics: Research and Applications 5 (1997), S. 249–260
- [27] Luschitz, J. ; Siepchen, B. ; Schaffner, J. ; Lakus-Wollny, K. ; Haindl, G. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance. In: Thin Solid Films 517 (2009), Februar, Nr. 7, S. 2125–2131. – ISSN 0040–6090
- [28] Terheggen, M. ; Heinrich, H. ; Kostorz, G. ; Romeo, A. ; Baetzner, D. ; Tiwari, A. N. ; Bosio, A. ; Romeo, N.: Structural and chemical interface characterization of CdTe solar cells by transmission electron microscopy. In: Thin Solid Films 431-432 (2003), S. 262 – 266. – ISSN 0040–6090. – Proceedings of Symposium B, Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, E-MRS Spring Meeting

- 
- [29] Fritsche, J. ; Schulmeyer, T. ; Thißen, A. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Interface modification of CdTe thin film solar cells by CdCl<sub>2</sub>-activation. In: Thin Solid Films 431-432 (2003), S. 267 – 271. – ISSN 0040–6090. – Proceedings of Symposium B, Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, E-MRS Spring Meeting
- [30] Moutinho, H. R. ; Dhere, R. G. ; Al-Jassim, M. M. ; Ballif, C. ; Levi, D. H. ; Swartzlander, A. B. ; Young, M. R. ; Kazmerski, L. L.: Study of CdTe/CdS solar cells using CSS CdTe deposited at low temperature. In: Proc. Conf Photovoltaic Specialists Conf. Record of the Twenty-Eighth IEEE, 2000, S. 646–649
- [31] Luschitz, Johannes, TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, Diss., 2008
- [32] Klein, Andreas: Halbleitergrenzflächen, Vorlesungsscript. TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, November 2004
- [33] Würfel, Peter: Physik der Solarzellen. Bd. 1. Ulm, Deutschland : Spektrum Akademischer Verlag, 1995
- [34] Wagemann, H.-G. ; Eschrich, H.: Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung. Stuttgart : Angewandte Physik. Teubner-Studienbücher, 1994
- [35] Jaegermann, Wolfram ; Hunger, Ralf: Grundlagen und Technologie von Solarzellen. Vorlesungsskript. TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, 2005
- [36] Lewerenz, Hans-Joachim ; Jungblut, Helmut: Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen. Springer Berlin / Heidelberg, 1995
- [37] Shockley, William ; Queisser, Hans J.: Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. In: Journal of Applied Physics 32 (1961), Nr. 3, S. 510–519. – ISSN 00218979
- [38] Chiba, Y. ; Kakutani, A. Islamand K. ; Komiya, R. ; Koide, N. ; Han, L.: High efficiency dye sensitized solar cells. In: Technical Digest, 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference. Shanghai, October 2005
- [39] Wu, Xuanzhi: High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. In: Solar Energy 77 (2004), Dezember, Nr. 6, S. 803–814. – ISSN 0038–092X
- [40] Repins, I. ; Contreras, M.A. ; Egaas, B. ; DeHart, C. ; Scharf, J. ; Perkins, C.L. ; To, B. ; Noufi, R.: 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor. In: Progress in Photovoltaics: Research and Applications 16 (2008), S. 235–239
- [41] Wojtczuk, S. ; Zhang, P. Chiuand X. ; Derkacs, D. ; Pulver, C. Harrisand D. ; Timmons, M.: InGaP/GaAs/InGaAs concentrators using Bi-facial epigrowth. In: 35th IEEE PVSC,. Honolulu, June 2010
- [42] King, R.R. ; Boca, A. ; Hong, W. ; Liu, X.-Q. ; Bhusari, D. ; Larrabee, D. ; Edmondson, K.M. ; Law, D.C. ; Fetzer, C.M. ; Mesropian, S. ; Karam, N.H.: Band-gap-engineered architectures for high-efficiency multijunction concentrator solar cells. In: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Hamburg, Germany, September 2009
- [43] Schaffner, J. ; Feldmeier, E. ; Swirschuk, A. ; Schimper, H.-J. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Influence of substrate temperature, growth rate and TCO substrate on the properties of CSS deposited CdS thin films. In: Thin Solid Films 519 (2011), S. 7556–7559. – ISSN 0040–6090

- 
- [44] Feldmeier, E.M. ; Fuchs, A. ; Schaffner, J. ; Schimper, H.J. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells. In: Thin Solid Films 519 (2011), S. 7596–7599. – ISSN 0040–6090
- [45] Fuchs, Anne: Sputter-Deposition von Cadmiumsulfid-Schichten für Cadmiumtellurid-Dünnschicht-solarzellen, TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, Diplomarbeit, 2009
- [46] Shao, M. ; Fischer, A. ; Grecu, D. ; Jayamaha, U. ; Bykov, E. ; Contreras-Puente, G. ; Bohn, R. G. ; Compaan, A. D.: Radio-frequency-magnetron-sputtered CdS/CdTe solar cells on soda-lime glass. In: Applied Physics Letters 69 (1996), Nr. 20, S. 3045–3047. – ISSN 00036951
- [47] Ferekides, C. ; Britt, J.: CdTe solar cells with efficiencies over 15In: Solar Energy Materials and Solar Cells 35 (1994), S. 255 – 262. – ISSN 0927–0248
- [48] Kouaici, H.: Elektrische und Optische Charakterisierung der Aktivierung von CdTe-Solarzellen, TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, Diplomarbeit, 2003
- [49] Schneikart, Anja: Vertiefungspraktikum: Aktivierung von CdTe-Solarzellen mit ZnCl<sub>2</sub> / TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung. 2009. – Forschungsbericht
- [50] Zhou, T.X. ; Reiter, N. ; Powel, R.C. ; Sasala, R. ; Meyers, P.V.: Vapor Chloride Treatment of polycrystalline CdTe/CdS films. In: First WCPEC IEEE, 1994
- [51] Birkmire, R.: Processing and Modeling Issues for Thin Film Solar Cell Devices (XAV-3-13170-01) / NREL. 1995. – Forschungsbericht
- [52] Romeo, N. ; Bosio, A. ; Romeo, A. ; Mazzamuto, S. ; Canevari, V: High Efficiency CdTe/CdS Thin Film Solar Cells Prepared by Treating CdTe Films with a Freon Gas in Substitution of CdCl<sub>2</sub>. In: Proceedings of the 21st Eu-PVSEC. Dresden, Germany, 2006, S. 1875
- [53] Mazzamuto, S. ; Vaillant, L. ; Bosio, A. ; Romeo, N. ; Armani, N. ; Salviati, G.: A study of the CdTe treatment with a Freon gas such as CHF<sub>2</sub>Cl. In: Thin Solid Films 516 (2008), Nr. 20, S. 7079–7083. – ISSN 0040–6090
- [54] Nakamura ; K., T. F. ; Toyama, T. ; Okamoto, H.: Influence of CdCl<sub>2</sub> Treatment on Structural and Electrical Properties of Highly Efficient 2 $\mu$ m-Thick CdS/CdTe Thin Film Solar Cells. In: The Japan Society of Applied Physics 41 (2002), S. 4474–4480
- [55] Moutinho, H. R. ; Al-Jassim, M. M. ; Levi, D. H. ; Dippo, P. C. ; Kazmerski, L. L.: Effects of CdCl<sub>2</sub> treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films. In: J. Vac. Sci. Technol. 16 (1998), S. 1251–1257
- [56] Potter, M. Cousins K. Durose und D.P. H. M.D.G.: Effect of interdiffusion and impurities on thin film CdTe/CdS photovoltaic junctions. In: Journal of Materials Science: Materials in electronics 11 (2000), S. 525–530
- [57] Karpov, V. G. ; Shvydka, D. ; Roussillon, Y.: Physics of CdTe Photovoltaics: From Front to Back. In: Materials Research Society symposium proceedings 865 (2005), S. 307–318
- [58] Fritsche, J. ; Schulmeyer, T. ; Kraft, D. ; Thißen, A. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Utilization of sputter depth profiling for the determination of band alignment at polycrystalline CdTe/CdS heterointerfaces. In: Applied Physics Letters 81 (2002), Nr. 12, S. 2297–2299

- 
- [59] Fritsche, Jochen: Halbleitergrenzflächen polykristalliner CdTe-Dünnschichtsolarzellen, TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, Diss., 2003
- [60] Aramoto, Tetsuya ; Kumazawa, Seiji ; Higuchi, Hiroshi ; Arita, Takashi ; Shibutani, Satoshi ; Nishio, Tuyoshi ; Nakajima, Junji ; Tsuji, Miwa ; Hanafusa, Akira ; Hibino, Takeshi ; Omura, Kuniyoshi ; Ohyama, Hideaki ; Murozono, Mikio: 16.0% Efficient Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells. In: Jpn. J. Appl. Phys. 36 36 (1997), S. 6304–6305
- [61] Krishnakumar, V. ; Ramamurthi, K. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Band alignment of differently treated TCO/CdS interface. In: Thin Solid Films 517 (2009), Februar, Nr. 7, S. 2558–2561. – ISSN 0040–6090
- [62] Romeo, N. ; Bosio, A. ; Romeo, A.: An innovative process suitable to produce high-efficiency CdTe/CdS thin-film modules. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (2010), Januar, Nr. 1, S. 2–7. – ISSN 0927–0248
- [63] Ferekides, C.S. ; Balasubramanian, U. ; Mamazza, R. ; Viswanathan, V. ; Zhao, H. ; Morel, D.L.: CdTe thin film solar cells: device and technology issues. In: Solar Energy 77 (2004), Dezember, Nr. 6, S. 823–830. – ISSN 0038–092X
- [64] Grabitz, P.O. ; Rau, U. ; Werner, J.H.: A multi-diode model for spatially inhomogeneous solar cells. In: Thin Solid Films 487 (2005), September, Nr. 1-2, S. 14–18. – ISSN 0040–6090
- [65] Kim, I. ; Ku, D. ; Ko, J. ; Kim, D. ; Lee, K. ; Jeong, J.-h. ; Lee, T. ; Cheong, B. ; Baik, Y.-J. ; Kim, W.: Improvement of the thermal and chemical stability of Al doped ZnO films. In: Journal of Electroceramics 17 (2006), Nr. 2, S. 241–245. – ISSN 1385–3449
- [66] Kang, J.-H. ; Kim, D.W. ; Kim, J.H. ; Lim, Y.S. ; Lee, M.-H. ; Seo, W.-S. ; Choi, H.J. ; Seo, K.H. ; Park, M.G.: Improved thermal stability of ZnO transparent conducting films with a ZnO overlayer. In: Thin Solid Films 519 (2011), August, Nr. 20, S. 6840–6843. – ISSN 0040–6090
- [67] Krishnakumar, V. ; Han, J. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: CdTe thin film solar cells with reduced CdS film thickness. In: Thin Solid Films 519 (2011), August, Nr. 21, S. 7138–7141. – ISSN 0040–6090
- [68] Han, Junfeng ; Liao, Cheng ; Jiang, Tao ; Spanheimer, C. ; Haindl, G. ; Fu, Ganhua ; Krishnakumar, V. ; Zhao, Kui ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: An optimized multilayer structure of CdS layer for CdTe solar cells application. In: Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), April, Nr. 17, S. 5285–5289. – ISSN 0925–8388
- [69] Jones, E.W. ; Barrioz, V. ; Irvine, S.J.C. ; Lamb, D.: Towards ultra-thin CdTe solar cells using MOCVD. In: Thin Solid Films 517 (2009), Februar, Nr. 7, S. 2226–2230. – ISSN 0040–6090
- [70] Plotnikov, V. ; Liu, X. ; Paudel, N. ; Kwon, D. ; Wieland, K.A. ; Compaan, A.D.: Thin-film CdTe cells: Reducing the CdTe. In: Thin Solid Films 519 (2011), August, Nr. 21, S. 7134–7137. – ISSN 0040–6090
- [71] Gupta, Akhlesh ; Parikh, Viral ; Compaan, Alvin D.: High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006), September, Nr. 15, S. 2263–2271. – ISSN 0927–0248
- [72] Al-Jassim, M. M. ; Yan, Y. ; Moutinho, H. R. ; Romero, M. J. ; Dhere, R. D. ; Jones, K. M.: TEM, AFM, and cathodoluminescence characterization of CdTe thin films. In: Thin Solid Films 387 (2001), Nr. 1-2, S. 246 – 250. – ISSN 0040–6090

- 
- [73] Yan, Y. ; Dhere, R. G. ; Jones, K. M. ; Al-Jassim, M. M.: Influence of substrate structure on the growth of CdTe thin films. In: Journal of Applied Physics 89 (2001), Nr. 11, S. 5944–5948. – ISSN 00218979
- [74] Moutinho, H. R. ; Dhere, R. G. ; Al-Jassim, M. M. ; Levi, D. H. ; Kazmerski, L. L.: Investigation of induced recrystallization and stress in close-spaced sublimated and radio-frequency magnetron sputtered CdTe thin films. In: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1999), Nr. 4, S. 1793–1798. – ISSN 07342101
- [75] Luschitz, J. ; Siepcen, B. ; Schaffner, J. ; Lakus-Wollny, K. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: CdTe solar cells: Nucleation, structure, and performance. In: Proc. 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. PVSC 2008, 2008, S. 1–6
- [76] Schaffner, Judith ; Motzko, Markus ; Tueschen, Alexander ; Swirschuk, Andreas ; Schimper, Hermann-Josef ; Klein, Andreas ; Modes, Thomas ; Zywitzki, Olaf ; Jaegermann, Wolfram: 12low-temperature close space sublimation. In: Journal of Applied Physics 110 (2011), Nr. 6, S. 064508. – ISSN 00218979
- [77] Marfaing, Y.: Impurity doping and compensation mechanisms in CdTe. In: Thin Solid Films 387 (2001), Mai, Nr. 1-2, S. 123–128. – ISSN 0040–6090
- [78] Yun, Jae H. ; Kim, Ki H. ; Lee, Doo Y. ; Ahn, Byung T.: Back contact formation using Cu<sub>2</sub>Te as a Cu-doping source and as an electrode in CdTe solar cells. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 75 (2003), Januar, Nr. 1-2, S. 203–210. – ISSN 0927–0248
- [79] Zhao, H. ; Farah, Alvi ; Morel, D. ; Ferekides, C.S.: The effect of impurities on the doping and VOC of CdTe/CdS thin film solar cells. In: Thin Solid Films 517 (2009), Februar, Nr. 7, S. 2365–2369. – ISSN 0040–6090
- [80] Proskuryakov, Y.Y. ; Durose, K. ; Major, J.D. ; Al Turkestani, M.K. ; Barrioz, V. ; Irvine, S.J.C. ; Jones, E.W.: Doping levels, trap density of states and the performance of co-doped CdTe(As,Cl) photovoltaic devices. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (2009), September, Nr. 9, S. 1572–1581. – ISSN 0927–0248
- [81] Chin, Ken K.: p-Doping limit and donor compensation in CdTe polycrystalline thin film solar cells. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (2010), Oktober, Nr. 10, S. 1627–1629. – ISSN 0927–0248
- [82] Späth, B. ; Fritsche, J. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Nitrogen doping of ZnTe and its influence on CdTe/ZnTe interfaces. In: Applied Physics Letters 90 (2007), Nr. 6, S. 062112
- [83] Drayton, J. ; Gupta, A. ; Makhratchev, K. ; Price, K. ; Bohn, R. ; Compaan, A.: II-VI Compound Semiconductor Photovoltaic Materials. In: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 668 (2001)
- [84] Kraft, D. ; Thissen, A. ; Broetz, J. ; Flege, S. ; Campo, M. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Characterization of tellurium layers for back contact formation on close to technology treated CdTe surfaces. In: Journal of Applied Physics 94 (2003), Nr. 5, S. 3589–3598
- [85] Bätzner, D.L. ; Wendt, R. ; Romeo, A. ; Zogg, H. ; Tiwari, A.N.: A study of the back contacts on CdTe/CdS solar cells. In: Thin Solid Films 361-362 (2000), Februar, Nr. 0, S. 463–467. – ISSN 0040–6090
- [86] Kraft, D. ; Weiler, U. ; Tomm, Y. ; Thissen, A. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Alternative back contacts for CdTe solar cells: a photoemission study of the VSe<sub>2</sub>/CdTe and TiSe<sub>2</sub>/CdTe interface formation. In: Thin Solid Films 431-432 (2003), Mai, Nr. 0, S. 382–386. – ISSN 0040–6090

- 
- [87] Barati, A. ; Klein, A. ; Jaegermann, W.: Deposition and characterization of highly p-type antimony doped ZnTe thin films. In: Thin Solid Films 517 (2009), Februar, Nr. 7, S. 2149–2152. – ISSN 0040–6090
- [88] Potlog, T. ; Ghimpu, L. ; Antoniuc, C.: Comparative study of CdS/CdTe cells fabricated with and without evaporated Te-layer. In: Thin Solid Films 515 (2007), Mai, Nr. 15, S. 5824–5827. – ISSN 0040–6090
- [89] Baur, W. H.: Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{MgF}_2$ . In: Acta Crystallographica 9 (1956), Jun, Nr. 6, S. 515–520
- [90] Arai, Toshihiro: The Study of the Optical Properties of Conducting Tin Oxide Films and their Interpretation in Terms of a Tentative Band Scheme. In: J. Phys. Soc. Jpn. 15 (1960), S. 916–927
- [91] Reddaway, S F. ; Wright, D A.: The optical properties of tin oxide crystals. In: British Journal of Applied Physics 16 (1965), S. 195
- [92] Robertson, J.: Electronic structure of  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  and  $\text{MgF}_2$ . In: J. Phys. C: Solid State Phys. 12 (1979), S. 4767–4776
- [93] Godinho, Kate G. ; Walsh, Aron ; Watson, Graeme W.: Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in  $\text{SnO}_2$ . In: The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009), Nr. 1, S. 439–448
- [94] Stjerna, B. ; Olsson, E. ; Granqvist, C. G.: Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo. In: Journal of Applied Physics 76 (1994), Nr. 6, S. 3797–3817. – ISSN 00218979
- [95] Robertson, John: Defect levels of  $\text{SnO}_2$ . In: Phys. Rev. B 30 (1984), Sep, S. 3520–3522
- [96] Chopra, K.L. ; Major, S. ; Pandya, D.K.: Transparent conductors - A status review. In: Thin Solid Films 102 (1983), April, Nr. 1, S. 1–46. – ISSN 0040–6090
- [97] Kim, Sung-Kyu ; Jeong, Se-Young ; Cho, Chae-Ryong: Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/ $\text{SiO}_2$ /Si substrate by annealing. In: Applied Physics Letters 82 (2003), Nr. 4, S. 562–564. – ISSN 00036951
- [98] Jaffe, J. E. ; Pandey, Ravindra ; Kunz, A. B.: Electronic structure of the rocksalt-structure semiconductors ZnO and CdO. In: Phys. Rev. B 43 (1991), Jun, S. 14030–14034
- [99] Srikant, V. ; Clarke, D. R.: On the optical band gap of zinc oxide. In: Journal of Applied Physics 83 (1998), Nr. 10, S. 5447–5451. – ISSN 00218979
- [100] Kohan, A.F. ; Ceder, G. ; Morgan, D. ; Walle, C.G. V.: First-principles study of native point defects in ZnO. In: Phys. Rev. B 61 (2000), S. 15019–15027
- [101] Walle, Chris G. d.: Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. In: Phys. Rev. Lett. 85 (2000), Jul, S. 1012–1015
- [102] Walle, Chris G. d.: Defect analysis and engineering in ZnO. In: Physica B: Condensed Matter 308-310 (2001), Dezember, Nr. 0, S. 899–903. – ISSN 0921–4526
- [103] Singh, A. V. ; Mehra, R. M. ; Yoshida, A. ; Wakahara, A.: Doping mechanism in aluminum doped zinc oxide films. In: Journal of Applied Physics 95 (2004), Nr. 7, S. 3640–3643. – ISSN 00218979

- 
- [104] Takata, S. ; Minami, T. ; Nanto, H.: The stability of aluminium-doped ZnO transparent electrodes fabricated by sputtering. In: Thin Solid Films 138 (1986), S. 183–187
- [105] Weast, R. C.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. 65. Boca Raton : CRC Press, 1985
- [106] Hershman, G.H. ; Kröger, F.A.: High-temperature hall effect measurements on CdS in Cd vapor. In: Journal of Solid State Chemistry 2 (1970), Dezember, Nr. 4, S. 483–490. – ISSN 0022–4596
- [107] Kumar, V. ; Kröger, F.A.: Self-diffusion and the defect structure of cadmium sulfide. In: Journal of Solid State Chemistry 3 (1971), August, Nr. 3, S. 387–400. – ISSN 0022–4596
- [108] Duffy, N.W ; Peter, L.M ; Wang, R.L ; Lane, D.W ; Rogers, K.D: Electrodeposition and characterisation of CdTe films for solar cell applications. In: Electrochimica Acta 45 (2000), Juni, Nr. 20, S. 3355–3365. – ISSN 0013–4686
- [109] Matsumoto, H. ; Kuribayashi, K. ; Uda, H. ; Komatsu, Y. ; Nakano, A. ; Ikegami, S.: Screen-printed CdS/CdTe solar cell 12.8% efficiency for an active area of 0.78 cm<sup>2</sup>. In: Solar Cells 11 (1984), S. 367 – 373
- [110] Clemminck, I. ; Burgelman, M. ; Vervaet, A. ; Poorter, J. D.: Screenprinted CdS-CdTe Solar Cells. In: 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Lisbon, Portugal, 1991
- [111] Kumar, Vipin ; Gaur, J. K. ; Sharma, M. K. ; Sharma, T. P.: Electrical properties of cadmium telluride screen-printed films for photovoltaic applications. In: Chalcogenide Letters 5 (2008), S. 171–176
- [112] Pantoja-Enríquez, Joel ; Mathew, Xavier: The effect of annealing on the structure of CdTe films electro-deposited on metallic substrates. In: Journal of Crystal Growth 259 (2003), Dezember, Nr. 3, S. 215–222. – ISSN 0022–0248
- [113] Kapitel B3, II-VI compounds. In: Madelung, Otfried: Semiconductors: Data Handbook. Springer Berlin / Heidelberg / New York, 1996, S. 173–244
- [114] Durose, K. ; Boyle, D. ; Abken, A. ; Ottley, C. J. ; Nollet, P. ; Degrave, S. ; Burgelman, M. ; Wendt, R. ; Beier, J. ; Bonnet, D.: Key aspects of CdTe/CdS solar cells. In: Physica Status Solidi B-Basic Research 229 (2002), S. 1055–1064
- [115] Durose, K. ; Cousins, M. A. ; Boyle, D. S. ; Beier, J. ; Bonnet, D.: Grain boundaries and impurities in CdTe/CdS solar cells. In: Thin Solid Films 403-404 (2002), Februar, S. 396–404. – ISSN 0040–6090
- [116] Rockett, A.: Materials science of semiconductors. Boston : Springer Science+Business Media, 2008
- [117] Wei, Su-Huai ; Zhang, S.B.: First-Principles Study of Doping Limits of CdTe. In: physica status solidi (b) 229 (2002), Nr. 1, S. 305–310. – ISSN 1521–3951
- [118] Kleber, Will: Einführung in die Kristallographie. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München 2010, 2010
- [119] Maissel, L.I. ; Glang, R.: Handbook of Thin Film Technology. McGraw-Hill Book Company, 1970
- [120] Venables, J. A. ; Spiller, G. D. T. ; Hanbucken, M.: Nucleation and growth of thin films. In: Reports on Progress in Physics 47 (1984), S. 399

- 
- [121] Siepchen, Bastian: Modelluntersuchungen an Heterogrenzflächen von II-VI-Halbleitern, TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, Diss., 2011
- [122] Neve, Sven: Zur chemischen Badabscheidung von Zinkverbindungen von cadmiumfreien Chalkopyridsolarzellen, Freie Universität Berlin, Diss., 2001
- [123] Mönch, W.: Semiconductor Surfaces and Interfaces. Springer Verlag, Heidelberg, 1995
- [124] Moulder, J.F. ; Stickle, W.F. ; Sobol, P.E. ; Bomben, K.D. ; Chastain, J. (Hrsg.) ; R.C. King, jr. (Hrsg.): Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc., 1995
- [125] Gadzuk, J.W. ; Rhodin, T.N. ; Rhodin, T.N. (Hrsg.) ; Ertl, G. (Hrsg.): The Nature of the Surface Chemical Bonds. North-Holland, Amsterdam, 1979
- [126] Funktionsprinzip des Rasterkraftmikroskops. <http://de.wikipedia.org/wiki/Rasterkraftmikroskop>, 2010
- [127] Kapitel 7, Eigenschaften der Atome und die Ionenbindung. In: Mortimer, C.E.: Chemie. Georg Thieme Verlag, 2001, S. 93–110
- [128] Kapitel 6 Die Elektronenstruktur der Atome. In: Mortimer, C.E.: Chemie. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2001, S. 61–91
- [129] Kapitel 11 Quantentheorie: Einführung und Grundlagen. In: Atkins, P.W: Physikalische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996, S. 337–364
- [130] Technische Universität Darmstadt (Hrsg.): Elektronenstrahlmikroanalyse ESMA. Versuchsscript zum Praktikum Methoden der Materialwissenschaft. Technische Universität Darmstadt, 2005
- [131] Kapitel 2, Wechselwirkung Elektron-Materie. In: Reimer, Ludwig ; Pfefferkorn, Gerhard: Raster-Elektronenmikroskopie. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1977, S. 16–56
- [132] Goldstein, J.I. ; Lyman, C.E. ; Newbury, D.E. ; E.Lifshin ; P.Echlin ; Sawyer, L. ; Joy, D.C. ; Michael, J.R.: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 3rd. Springer Science+Business Media, Inc, 2003
- [133] Kapitel 4, Abbildung mit Sekundär-, Rückstreuelektronen und Probenströmen. In: Reimer, Ludwig ; Pfefferkorn, Gerhard: Raster-Elektronenmikroskopie. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1977, S. 109–164
- [134] Kapitel 5, Das Rasterelektronenmikroskop. In: Flegler, Stanley L. ; Heckman, John W. ; Klomparens, Karen L.: Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen. Spektrum Akademischer Verlag, 1995, S. 81–120
- [135] Kapitel 6.3, Grundlagen der Röntgenmikroanalyse. In: Reimer, Ludwig ; Pfefferkorn, Gerhard: Raster-Elektronenmikroskopie. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1977, S. 199–205
- [136] Urban, Knut W.: Studying Atomic Structures by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy. In: Science 321, 506 (2008); 321 (2008), S. 506–510
- [137] Laub, Danièle: The Tripod methode to prepare cross-sectional TEM specimen. 1015 Lausanne Switzerland: CIME (Centre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique) EPFL
- [138] J.S.Klepeis ; J.P.Benedict ; R.Anderson: Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials. In: Bravman, et a. (Hrsg.): MRS Symposium Proceedings Bd. 115. Pittsburgh, Pennsylvania, 1988, S. 179



- 
- [139] Kapitel 21, Strukturaufklärung mit Beugungsmethoden. In: Atkins, P.W.: Physikalische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996, S. 681–707
- [140] Kapitel 11.13, Kristallstrukturbestimmung durch Röntgenbeugung. In: Mortimer, C.E.: Chemie. Georg Thieme Verlag, 2001, S. 184–186
- [141] In: Spieß, L. ; Schwarzer, R. ; Behnken, H. ; Teichert, G.: Moderne Röntgenbeugung. Wiesbaden : B.G. Teubner Verlag, 2005.
- [142] Bucher, E.: Solar cell materials and their basic parameters. In: Applied Physics A: Materials Science & Processing 17 (1978), September, Nr. 1, S. 1–26. – ISSN 0947–8396
- [143] Stollwerck, G.: Quantitative separation of photon and back-contact losses in CdTe solar cells, Colorado State University, Diplomarbeit, 1995
- [144] Motzko, Markus: Aluminiumdotiertes Zinkoxid als Frontkontaktmaterial für Cadmiumtellurid-Dünnschichtsolarzellen, TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, Diplomarbeit, 2011
- [145] Romeo, A. ; Khrypunov, G. ; Kurdesau, F. ; Arnold, M. ; Bätzner, D. ; Zogg, H. ; A., Tiwari: High efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006), S. 3407
- [146] Sarlund, Juha ; Ritala, Mikko ; Leskelä, Markku ; Siponmaa, Eija ; Zilliacus, Riitta: Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 44 (1996), November, Nr. 2, S. 177–190. – ISSN 0927–0248
- [147] Corwine, C.R. ; Pudov, A.O. ; Gloeckler, M. ; Demtsu, S.H. ; Sites, J.R.: Copper inclusion and migration from the back contact in CdTe solar cells. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 82 (2004), Mai, Nr. 4, S. 481–489. – ISSN 0927–0248
- [148] Kranz, L. ; Perrenoud, J. ; Pianezzi, F. ; Gretener, C. ; Rossbach, P. ; Buecheler, S. ; Tiwari, A.N.: Effect of sodium on recrystallization and photovoltaic properties of CdTe solar cells. In: Solar Energy Materials & Solar Cells 105 (2012), S. 213 – 219
- [149] Bonnet, Dieter: Manufacturing of CSS CdTe solar cells. In: Thin Solid Films 361-362 (2000), Februar, S. 547–552. – ISSN 0040–6090
- [150] Schaffner, Judith: Herstellung und Charakterisierung von Cadmiumtellurid-Dünnschichtsolarzellen, TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, Diplomarbeit, 2007
- [151] Türck, Johannes: Präparation und Charakterisierung von gradierten Puffersichten für CdTe Solarzellen, TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, Diplomarbeit, 2010
- [152] Han, Junfeng: XPS measurements at CBD deposited CdS films. – TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung
- [153] Körber, Christoph: Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten, TU-Darmstadt, FB Material und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, Diss., 2010
- [154] Ting, Jyh-Ming ; Tsai, B. S.: DC reactive sputter deposition of ZnO:Al thin film on glass. In: Materials Chemistry and Physics 72 (2001), November, Nr. 2, S. 273–277. – ISSN 0254–0584

- 
- [155] Choi, B.G. ; Kim, I.H. ; Kim, D.H. ; Lee, K.S. ; Lee, T.S. ; Cheong, B. ; Baik, Y.-J. ; Kim, W.M.: Electrical, optical and structural properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by rf magnetron sputter. In: *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005), Nr. 12, S. 2161–2165. – ISSN 0955–2219
- [156] Yang, Weifeng ; Liu, Zhuguang ; Peng, Dong-Liang ; Zhang, Feng ; Huang, Huolin ; Xie, Yannan ; Wu, Zhengyun: Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), März, Nr. 11, S. 5669–5673. – ISSN 0169–4332
- [157] Minami, T. ; Nanto, H. ; Shooji, S. ; Takata, S.: The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by R.F. magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 111 (1984), S. 167–174
- [158] Pattern No. 00-065-1082, Powder Diffraction Files, The International Centre for Diffraction Data. : Pattern No. 00-065-1082, Powder Diffraction Files, The International Centre for Diffraction Data
- [159] Romeo, Alessandro: Growth and Characterization of High Efficiency CdTe/CdS Solar Cells, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Diss.
- [160] Gómez-Barojas, E. ; Silva-González, R. ; Pantoja-Enríquez, J.: Determination of the interdiffusion coefficient for the CdS/CdTe heterostructure by AES sputter depth profiling. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006), September, Nr. 15, S. 2235–2240. – ISSN 0927–0248
- [161] Pantoja-Enríquez, J. ; Gómez-Barojas, E. ; Silva-González, R. ; Pal, U.: S and Te inter-diffusion in CdTe/CdS hetero junction. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), September, Nr. 15-16, S. 1392–1397. – ISSN 0927–0248
- [162] Loginov, Y. Y. ; Durose, K. ; Al-Allak, H. M. ; Galloway, S. A. ; Oktik, S. ; Brinkman, A. W. ; Richter, H. ; Bonnet, D.: Transmission electron microscopy of CdTe/CdS based solar cells. In: *Journal of Crystal Growth* 161 (1996), Nr. 1-4, S. 159 – 163. – ISSN 0022–0248. – Purification, Doping and Defects in II 2-VI Materials
- [163] Olvera, M. de la L. ; Maldonado, A. ; Asomoza, R. ; MeleÁ´ndez-Lira, M.: Chemical stability of doped ZnO thin films. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 11 (2000), Nr. 1, S. 1–5. – ISSN 0957–4522
- [164] Wu, X. ; Yan, Y. ; Dhere, R. G. ; Zhang, Y. ; Zhou, J. ; Perkins, C. ; To, B.: Nanostructured CdS:O film: preparation, properties, and application. In: *phys. stat. sol. (c)* 1 (2004), Nr. 4, S. 1062–1066. – ISSN 1610–1642
- [165] Lane, D.W. ; Conibeer, G.J. ; Wood, D.A. ; Rogers, K.D. ; Capper, P. ; Romani, S. ; Hearne, S.: Sulphur diffusion in CdTe and the phase diagram of the CdS-CdTe pseudo-binary alloy. In: *Journal of Crystal Growth* 197 (1999), Februar, Nr. 3, S. 743–748. – ISSN 0022–0248
- [166] Samad, W.Z. ; Salleh, M.M. ; Shafiee, A. ; Yarmo, M.A.: Transparent conducting thin films of fluoro doped tin oxide (FTO) deposited using inkjet printing technique. In: *Semiconductor Electronics (ICSE), 2010 IEEE International Conference on* DOI - 10.1109/SMELEC.2010.5549462, 2010, S. 52–55
- [167] Russo, B. ; Cao, G.Z.: Fabrication and characterization of fluorine-doped thin oxide thin films and nanorod arrays via spray pyrolysis. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 90 (2008), S. 311–315
- [168] Shewale, P. S. ; Patil, S. I. ; Uplane, M. D.: Preparation of fluorine-doped tin oxide films at low substrate temperature by an advanced spray pyrolysis technique, and their characterization. In: *Semiconductor Science and Technology* 25 (2010), Nr. 11, S. 115008

# A Anhang

## A.1 Anhang zu CSS-CdTe-Deposition bei reduzierten Substrattemperaturen

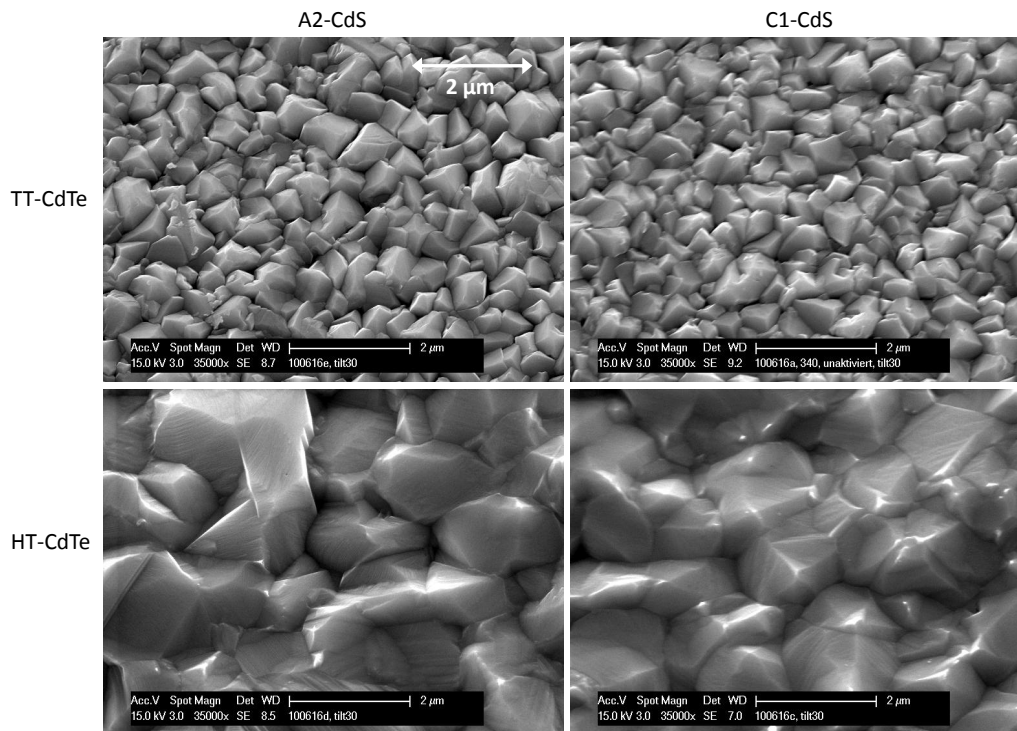


Abbildung A.1: REM-Bilder von TT- (oben) und HT-CdTe-Schichten (unten) auf verschiedenen CdS-Schichten: A2-CdS auf der rechten Seite, C1-CdS auf der linken Seite. Als Substrat wurde für alle Proben das FTO-Substrat TEC15 von Pilkington verwendet. Es ist kein deutlicher Einfluss der CdS-Abscheideparameter auf die Morphologie der darauf gewachsenen CdTe-Schicht zu erkennen.

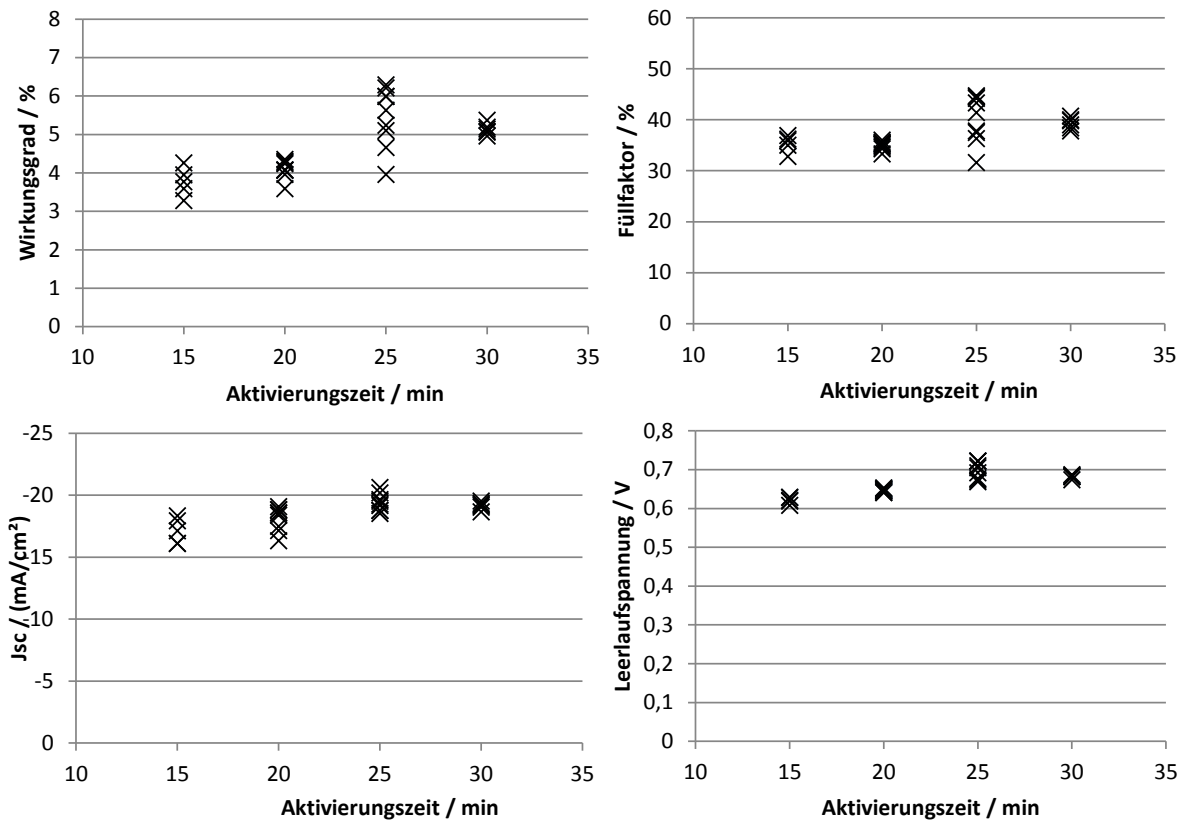


Abbildung A.2: Aus den IU-Kennlinien bestimmte Kenngrößen von TT-CdTe-Zellen auf AZO-Substraten. Die Proben wurden bei 380 °C mit unterschiedlichen Aktivierungszeiten aktiviert. Für alle Zellen wurde das AZO-Substrat der Firma Schott, D-CdS, TT-CdTe und ein kupferfreier Rückkontakt verwendet.

---

# Abbildungsverzeichnis

2.1	p-n-Homokontakt . . . . .	6
2.2	Spektrale Verteilung des Sonnenlichts . . . . .	7
2.3	Theoretischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Bandlücke . . . . .	8
2.4	Querschnitt einer polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzelle in Superstratkonfiguration . . . . .	10
2.5	Banddiagramm einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle . . . . .	11
2.6	Modell der Kristallstrukturen, in denen SnO <sub>2</sub> , ZnO, CdS und CdTe kristallisieren. . . . .	13
2.7	Optische Bandlücke der CdTe <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> -Mischphase. . . . .	15
2.8	Freie Energie eines Nukleationskeimes in Abhängigkeit des Keimradius . . . . .	16
2.9	Schematische Darstellung der Wachstumsmodi von Schichten auf Oberflächen . . . . .	17
3.1	Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops [126]. . . . .	20
3.2	Schematische Darstellung zur Erklärung des Topographiekontrasts bei der Verwendung von Sekundärelektronen im Rasterelektronenmikroskop [134], S.93. An Kanten können mehr Sekundärelektronen die Probe verlassen und erscheinen daher heller. . . . .	21
3.3	Fotos eines Tripod-Systems [137] nach Klepeis et al. [138]. . . . .	23
3.4	Schematische Darstellung der zusammengeklebten CdTe-Solarzellenproben als Vorbereitung zur TEM-Probenpräparation. . . . .	24
3.5	Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle [32]. . . . .	26
3.6	Hellkennlinie und Verlauf der elektrischen Leistung als Funktion der Spannung [32]. . . . .	26
3.7	Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Parallel- und Serienwiderstand [142]. . . . .	27
3.8	EQE einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle und die verschiedenen Verlustmechanismen. [143] . . . . .	29
4.1	Schematische Darstellung des DARMstädter Integrierten SYstems für SOLarzellenforschung (DAISY-SOL) . . . . .	30
4.2	Foto und schematische Darstellung der verwendeten CSS-Einheit . . . . .	32
4.3	Temperaturprofile der verschiedenen CdTe-Abscheidungen. . . . .	33
5.1	Rasterkraftmikroskopie-Bilder von CdS-Schichten, die mit verschiedenen Depositionsraten abgeschieden wurden. . . . .	38
5.2	Sekundärelektronen-Bilder von CdS-Schichten, die mit verschiedenen Depositionsraten abgeschieden wurden. . . . .	39
5.3	Gestufte Kristallitoberflächen auf CdS-Schichten, die mit einer niedrige Substrattemperatur und einer hohen Depositionsrate abgeschieden wurden. . . . .	39
5.4	Lochtiefe bei verschiedenen CdS-Schichten. . . . .	40
5.5	REM-Bilder von CdS-Schichten, die mit verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden. . . . .	40
5.6	AFM-Bild einer CdS-Schicht, die mit einer reduzierten Substrattemperatur von 340 °C hergestellt wurde. . . . .	41
5.7	REM-Querschnittsaufnahmen im Channeling-Kontrast von CdS-Schichten in aktivierten und nicht aktivierten Proben. . . . .	42
5.8	Differenz-Diffraktogramme der XRD-Messungen der verschiedenen CdS-Schichten auf FTO. . . . .	43
5.9	Photoelektronenspektroskopie an mit verschiedenen Depositionsraten abgeschiedenen CdS-Schichten. . . . .	44
5.10	Sekundärelektronenkanten von mit verschiedenen Depositionsraten abgeschiedenen CdS-Schichten. . . . .	45
5.11	Optische Transmissionsmessung von mit verschiedenen Depositionsraten abgeschiedenen CdS-Schichten. . . . .	46
5.12	IU-Kennlinien und Solarzellenkenngrößen von zwei Solarzellen mit verschiedenen CdS-Schichten. . . . .	47
5.13	Externe Quanteneffizienz von zwei Solarzellen mit verschiedenen CdS-Schichten. . . . .	48

5.14	AFM-Aufnahmen und Rauigkeitswerte der verschiedenen verwendeten FTO-Substrate. .	50
5.15	Sekundärelektronenbilder der verschiedenen verwendeten FTO-Substrate. . . . .	50
5.16	Rasterkraftmikroskopie-Bilder und dazugehörige Rauigkeitswerte der CdS-Schichten auf zwei verschiedenen FTO-Substraten. . . . .	51
5.17	Sekundärelektronen-Bilder und dazugehörige Rauigkeitswerte der CdS-Schichten auf zwei verschiedenen FTO-Substraten. . . . .	52
5.18	Röntgendiffraktogramme der zwei verwendeten FTO-Substrate. . . . .	52
5.19	Differenz-Diffraktogramme der CdS-Schichten auf zwei verschiedenen FTO-Substraten. .	53
5.20	Röntgendiffraktogramme der mit verschiedenen Sauerstoffanteilen im Prozessgas und bei verschiedenen Probertemperaturen gesputterten SnO <sub>2</sub> -Schichten. . . . .	54
5.21	Röntgendiffraktogramme der CdS-Schichten auf den unterschiedlichen gesputterten SnO <sub>2</sub> -Schichten. . . . .	55
5.22	Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von C1-CdS-Schichten auf unterschiedlichen gesputterten SnO <sub>2</sub> -Schichten und TEC15. . . . .	56
5.23	Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen und Rauigkeitswerte des FTO-Substrates TEC15 der Firma Pilkington und des AZO-Substrates der Firma Schott. . . . .	57
5.24	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen und Rauigkeitswerte des FTO-Substrates TEC15 der Firma Pilkington und des AZO-Substrates der Firma Schott. . . . .	57
5.25	Röntgendiffraktogramm des verwendeten AZO-Substrates der Firma Schott. . . . .	58
5.26	Rasterkraftmikroskopie-Bilder und dazugehörige Rauigkeitswerte der CdS-Schichten auf AZO- und FTO-Substrat. . . . .	58
5.27	Rasterelektronenmikroskopie-Bilder der CdS-Schichten auf AZO- und FTO-Substrat. . .	59
5.28	REM-Querschnittsaufnahmen der CdS-Schichten auf AZO- und FTO-Substrat in aktivierten und nicht aktivierten Proben. . . . .	60
5.29	Röntgendiffraktogramme von C1- (hohe Depositionsrate) und A2-CdS-Schichten (niedrige Depositionsrate) auf dem AZO-Substrat der Firma Schott. Die Diffraktogramme wurden in $\theta/2\theta$ -Geometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung gemessen. . . . .	60
5.30	REM-Bilder einer 340°C-CdS-Schicht auf schlecht gereinigtem AZO-Substrat. Durch Verunreinigungen der AZO-Oberfläche kommt es stellenweise zu schlechter Haftung des CdS. . . . .	61
5.31	Transmissionsmessungen der drei verwendeten TCO-Substrate und der CdS-Schichten auf diesen Substraten. . . . .	62
5.32	Valenzbänder der verschiedenen FTO-Substrate. . . . .	63
5.33	Valenzbänder der CdS-Schichten auf FTO- und AZO-Substraten. . . . .	64
5.34	Sekundärelektronenkanten und daraus berechnete Austrittsarbeiten der CdS-Schichten auf FTO- und AZO-Substraten. . . . .	65
5.35	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und Solarzellenkenngrößen von Solarzellen auf verschiedenen FTO-Substraten. . . . .	66
5.36	Externe Quanteneffizienz von Solarzellen auf verschiedenen FTO-Substraten. . . . .	67
5.37	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und Solarzellenkenngrößen von Solarzellen auf FTO- und AZO-Substraten. . . . .	68
5.38	Quanteneffizienzmessungen von Solarzellen auf FTO- und AZO-Substraten. . . . .	69
6.1	Sekundärelektronen- und Rasterkraftmikroskopiebilder einer TT-CdTe-Schicht und einer HT-CdTe-Schicht. . . . .	73
6.2	REM-Querschnittsaufnahmen im BSE-Kontrast einer TT-CdTe-Schicht und einer HT-CdTe-Schicht. . . . .	74
6.3	XRD-Messungen und Texturkoeffizienten für eine TT- und eine HT-CdTe-Schicht . . . .	75
6.4	Photoelektronenspektroskopie an einer TT-CdTe-Schicht und einer HT-CdTe-Schicht. . .	76
6.5	Sekundärelektronenkanten einer TT-CdTe-Schicht und einer HT-CdTe-Schicht. . . . .	77
6.6	REM-Bilder von CdTe-Schichten auf FTO/CdS-Substraten und AZO/CdS-Substraten. .	78

6.7	REM-Querschnittsbilder im BSE-Kontrast von CdTe-Schichten auf FTO/CdS-Substraten und AZO/CdS-Substraten. . . . .	79
6.8	XRD-Messungen in $\theta/2\theta$ -Geometrie von TT- und HT-CdTe-Schichten auf verschiedenen TCO/CdS-Substraten. . . . .	80
6.9	Röntgendiffraktogramme einer TT- und einer HT-CdTe-Schicht in logarithmischer Darstellung. . . . .	81
6.10	Texturkoeffizienten für die verschiedenen kristallographischen Orientierungen der TT- und der HT-CdTe-Schichten auf verschiedenen TCO/CdS-Substraten. . . . .	82
6.11	Valenzbandkanten und Sekundärelektronenkanten der verschiedenen CdTe-Schichten. . .	83
6.12	AFM-Aufnahmen, Rauigkeiten und REM-Bilder der Oberflächen von CdTe-Schichten auf FTO/CdS-Substraten vor und nach der CdCl <sub>2</sub> -Aktivierung. . . . .	85
6.13	REM-Querschnittsbilder im BSE-Kontrast aktivierter und nicht aktivierter CdTe-Schichten auf FTO/CdS-Substraten. . . . .	87
6.14	REM-Querschnittsbilder im BSE-Kontrast aktivierter und nicht aktivierter CdTe-Schichten auf AZO/CdS-Substraten. . . . .	88
6.15	REM-Querschnittsbilder im BSE-Kontrast von einer aktivierten aber nicht geätzten TT-CdTe-Schicht auf AZO/CdS-Substrat. . . . .	89
6.16	TEM-Aufnahmen der CdS/CdTe-Grenzfläche einer nicht aktivierten und einer aktivierten Probe. . . . .	90
6.17	XRD-Messungen von TT- und HT-CdTe-Schichten vor und nach der CdCl <sub>2</sub> -Aktivierung. .	91
6.18	Texturkoeffizienten für die verschiedenen kristallographischen Orientierungen der TT- und HT-CdTe-Schichten vor und nach der CdCl <sub>2</sub> -Aktivierung. . . . .	92
6.19	XRD-Messungen der TT- und HT-CdTe-Schichten vor und nach der CdCl <sub>2</sub> -Aktivierung in logarithmischer Darstellung. . . . .	92
7.1	Optimierung der Aktivierungstemperatur und -zeit für TT-CdTe-Zellen auf FTO/CdS mit kupferfreiem Rückkontakt. . . . .	97
7.2	EQE-Messungen von TT-CdTe-Zellen auf FTO/CdS, die mit verschiedenen Aktivierungszeiten und -temperaturen aktiviert wurden. . . . .	98
7.3	Vergleich der externen Quanteneffizienz einer TT- und einer HT-CdTe-Zelle. . . . .	99
7.4	Kenngößen von TT-CdTe-Solarzellen mit drei verschiedenen CdS-Schichten auf FTO-Substraten. . . . .	100
7.5	Externe Quanteneffizienz-Messungen an zwei TT-CdTe-Solarzellen mit verschiedenen CdS-Schichten. . . . .	102
7.6	IU-Kennlinie einer TT-CdTe-Solarzelle mit kupferhaltigem Rückkontakt. . . . .	103
7.7	Optimierung der Aktivierungszeit für TT-CdTe-Zellen auf AZO-Substraten. . . . .	106
7.8	Kenngößen von TT-CdTe-Solarzellen auf AZO/CdS-Substraten mit kupferhaltigem Rückkontakt in Abhängigkeit von der Aktivierungsart. . . . .	108
A.1	REM-Bilder von TT- und HT-CdTe-Schichten auf verschiedenen CdS-Schichten. . . . .	125
A.2	Kenngößen von TT-CdTe-Zellen auf AZO-Substraten mit D-CdS und kupferfreiem Rückkontakt in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit. . . . .	126

---

# Tabellenverzeichnis

4.1	CSS-Abscheidungsparameter der verschiedenen CdS-Schichten. . . . .	32
5.1	CSS-Abscheidungsparameter der verschiedenen CdS-Proben und die resultierenden Depositionsraten. . . . .	37
5.2	Schichtdicken der gesputterten SnO <sub>2</sub> -Schichten und der CdS-Schichten auf den gesputterten SnO <sub>2</sub> -Substraten. . . . .	56
5.3	Elektrischer Widerstand der verschiedenen verwendeten TCO-Substrate. . . . .	63
6.1	Rauigkeiten und mittlere Korngrößen von TT- und HT-CdTe-Schichten auf verschiedenen TCO/CdS-Substraten. . . . .	78
6.2	Zusammenfassung der aus den XPS- und UPS-Messungen bestimmten Werte für HT- und TT-CdTe-Schichten auf AZO/CdS und FTO/CdS. . . . .	83
7.1	Solarzellenkenngrößen von TT-CdTe-Zellen, die mit verschiedenen Aktivierungszeiten und -temperaturen aktiviert wurden. . . . .	96
7.2	Kenngrößen von TT-CdTe-Solarzellen, die mit drei verschiedenen CdS-Schichten auf FTO hergestellt wurden. . . . .	101
7.3	Kenngrößen von TT-CdTe-Solarzellen auf AZO/CdS-Substraten mit kupferhaltigem Rückkontakt und verschiedenen Aktivierungsarten. . . . .	107



---

# Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
AM	air mass index
AZO	aluminiumdotiertes Zinkoxid
BSE	rückgestreute Elektronen (back scattered electrons)
CBD	chemische Badabscheidung (chemical bath deposition)
CIGS	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid
CIS	Kupfer-Indium-Diselenid/Disulfid
CSS	close space sublimation
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
DAISY-Sol	DArmstädter Integriertes SYstem für SOLarzellenforschung
ECCI	electron channeling contrast imaging
ED	Elektro-Deposition
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EFTEM	Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie
EQE	externe Quanteneffizienz
FEP	Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnologie
FTO	fluoridiertes Zinnoxid
HRT	high resistive transparent oxide
HT-CdTe	Hochtemperatur-CdTe
HVE	Hochvakuum-Verdampfen (high vacuum evaporation)
ITO	zinndotiertes Indiumoxid
(N)IR	(naher) infraroter Spektralbereich
NP-Ätze	Mischung aus verdünnter Salpeter- und Phosphorsäure
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RLZ	Raumladungszone
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SEK	Sekundärelektronenkante
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
STM	Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy)
TCO	transparentes leitfähiges Oxid (transparent conducting oxide)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TT-CdTe	Tiefemperatur-CdTe
UHV	Ultrahoch-Vakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
UV	Ultravioletter Spektralbereich
VBK	Valenzbandkante
VBM	Valenzbandmaximum
VIS	Sichtbarer Spektralbereich
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

---

# Symbole

$C_i$	Texturkoeffizient des Reflexes i
$E_{bin}$	Bindungsenergie relativ zum Fermi-niveau
$E_f$	Fermienergie
$E_g$	Bandlücke
$E_{kin}$	kinetische Energie
$E_{VBM}$	Energie des Valenzbandmaximums relativ zum Fermi-niveau
$\phi$	Austrittsarbeit
$FF$	Füllfaktor
$\eta$	Wirkungsgrad
$h\nu$	Energie der elektromagnetischen Strahlung
$I_{SC}$	Kurzschlussstrom
$J_{SC}$	Kurzschlussstromdichte
$\lambda$	Wellenlänge
$\theta$	Beugungswinkel
$RMS$	root mean square
$R_p, R_{sh}$	Parallelwiderstand, bzw. Shuntwiderstand
$R_s$	Serienwiderstand
$T_{sub}$	Substrattemperatur
$T_{Tiegel}$	Tiegeltemperatur
$V_{OC}$	Leerlaufspannung
$\chi$	Elektronenaffinität

---

# Danksagung

Ich möchte allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt dabei folgenden Personen:

- Meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfram Jaegermann danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, für die Bereitstellung des interessanten Themas und gute Anregungen bei Gruppenbesprechungen.
- Prof. Dr. Wolfgang Ensinger gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Bei Prof. Dr. Robert Stark und Prof. Dr.-Ing. Tran Quoc Khanh bedanke ich mich für das Einspringen als Prüfer.
- Hermann-Josef Schimper danke ich für die gute Unterstützung und das schnelle Korrekturlesen,
- Prof. Andreas Klein für gute Anregungen insbesondere zu XPS und UPS-Messungen.
- Danke auch an die ganze Dünnschicht-Solarzellen-Gruppe, Anne, Eddie, Bastian, Johannes, Anja, Sebastian, Kumar, Ali und Markus, für die gute Zusammenarbeit.
- Und an Johannes Luschitz, Olivier Carnal sowie alle meine Kollegen bei Von Roll Solar.
- An alle Kollegen an der TU-Darmstadt, die mir oft fachlich, aber auch als Freunde zur Seite gestanden haben, insbesondere Silke, Corinna, Eric, Christoph, Mehrdad und Conni.
- Mein Dank gilt weiter auch allen HiWi's und Technikern die mir bei meiner Arbeit geholfen haben, insbesondere Andreas Swirschuk und Gabi Haindl.
- Andreas Decker und Sebastian Siol für den schnellen Wiederaufbau des Quanteneffizienz-Messplatzes.
- Jens Suffner, Azad Dalbandy, Jean-Christophe Jaud und Joachim Brötz für die Unterstützung bei XRD-Messungen.
- Dem Admin Team für ihr Engagement und Hilfe bei allen Fragen zu Server, e-mail, Software und Hardware.
- Matthies Müller und Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe für die Probenpräparation und TEM-Messungen an den CdTe-Proben.
- Bastian Siepchen, Thomas Modes und Olaf Zywitzki vom FEP in Dresden für die Präparation, REM-Messungen und Diskussionen über die Ergebnisse der REM-Querschnitte der Solarzellen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinen Geschwistern und meinen Freunden Nanny, Inga, Anna, Corinna und Silke. Und am meisten meinem Freund Stefan für seine Geduld, seine Freundschaft, seine Hilfe und seine Liebe.

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name Judith Schaffner  
Adresse: Kreuzlinger Straße 7  
78462 Konstanz

Geboren am: 28.12.1982  
Geburtsort Groß-Gerau

## Schulbildung

1989 - 1993 Grundschule Wolfskehlen  
1993 - 2002 Gymnasium Gernsheim, Hessen  
2002 Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife (Abitur)

## Studium

Okt. 2002 - Dez. 2007 Diplomstudiengang Materialwissenschaften an der TU Darmstadt  
Sep. 2004 Vordiplom  
Jun. 2007 - Dez. 2007 Diplomarbeit mit dem Titel: Herstellung und Charakterisierung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen  
Dez. 2007 Abschluss als Diplom-Ingenieur Materialwissenschaft

## Promotion

Jan. 2008 - Jul. 2011 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU-Darmstadt im Fachgebiet Oberflächenforschung  
Jan. 2008 - Sep. 2012 Promotion an der TU-Darmstadt im Fachgebiet Oberflächenforschung unter Betreuung von Prof. Dr. W. Jaegermann

---

# Veröffentlichungen

J. Luschitz, B. Siepchen, J. Schaffner, K. Lakus-Wollny, G. Haindl, A. Klein, W. Jaegermann, CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance, Thin Solid Films, Volume 517, Issue 7, Pages 2125-2131, February 2009

R. Schafranek, J. Schaffner, A. Klein, In situ photoelectron study of the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> contact formation, Journal of the European Ceramic Society, Volume 30, Issue 2, January 2010, Pages 187-192

J. Han, C. Spanheimer, G. Haindl, Ganhua Fu, V. Krishnakumar, J. Schaffner, C. Fan, K. Zhao, A. Klein, W. Jaegermann, Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 95, Issue 3, March 2011, Pages 816-820

J. Schaffner, E. Feldmeier, A. Swirschuk, H.-J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann, Influence of substrate temperature, growth rate and TCO substrate on the properties of CSS deposited CdS thin films, Thin Solid Films, Volume 519, Issue 21, August 2011, Pages 7556-7559

E.M. Feldmeier, A. Fuchs, J. Schaffner, H.-J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann, Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells, Thin Solid Films, Volume 519, Issue 21, August 2011, Pages 7596-7599

J. Schaffner, M. Motzko, A. Tueschen, A. Swirschuk, H.-J. Schimper, A. Klein, T. Modes, O. Zywitzki, W. Jaegermann, 12 % efficient CdTe/CdS thin film solar cells deposited by low-temperature close space sublimation, J. Appl. Phys. Volume 110, Issue 6, September 2011, Pages 064508-064514

---

# Konferenzbeiträge

E-MRS 2008 Spring Meeting, Straßburg (Frankreich), 26.-30.05.2008

CdTe Thin Film Solar Cells: Interrelation of Nucleation, Structure, and Performance

J. Luschitz, B. Siepchen, J. Schaffner, K. Lakus-Wollny, A. Klein, W. Jaegermann

E-MRS 2010 Spring Meeting, Straßburg (Frankreich), 07.-11.06.2010

Influence of substrate temperature, growth rate and TCO substrate on the properties of CSS deposited CdS thin films

J. Schaffner, E. Feldmeier, A. Swirschuk, H.-J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann

Comparison between CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells

E. Gunnesch, A. Fuchs, J. Schaffner, H.-J. Schimper, A. Klein and W. Jaegermann

Morphological studies of CdTe solar cells

B. Siepchen, J. Schaffner, A. Barati, H. Schimper, H. Schulz, D. Kraft, F. Bauer, A. Klein, W. Jaegermann

1st International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe (Deutschland), 04.-08.07. 2010

CdTe thin film solar cells: optimization of material, morphology and device preparation

J. Schaffner, A. Barati, V. Krishnakumar, J. Luschitz, G. Fu, H.-J. Schimper, G. Haindl, A. Swirschuk, E. Feldmeier, A. Schneikart, A. Tueschen, A. Klein, W. Jaegermann

E-MRS 2010 Fall Meeting, Warschau (Polen), 13.-17.09.2010

Influence of process parameters and TCO substrate on structural and photovoltaic properties of CdS/CdTe thin film solar cells

J. Schaffner, H.-J. Schimper, M. Motzko, E. Feldmeier, A. Swirschuk, B. Siepchen A. Klein, W. Jaegermann

E-MRS 2011 Spring Meeting & E-MRS / MRS Bilateral Conference on Energy, Nizza (Frankreich), 09.-13.05.2011

Highly efficient CdTe/CdS thin film solar cells deposited with low temperature close space sublimation

J. Schaffner, M. Motzko, A. Tüschchen, A. Swirschuk, H.-J. Schimper, A. Klein, T. Modes, O. Zywitzki and W. Jaegermann

Photoemission Studies on Undoped SnO<sub>2</sub> Buffer Layers for CdTe Thin Film Solar Cells

A. Fuchs, H.-J. Schimper, J. Schaffner, E. Feldmeier, A. Swirschuk, A. Klein, W. Jaegermann

26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 05.-08.09.2011, Hamburg (Deutschland)

Low sample temperature close space sublimation for high efficiency CdTe/CdS thin film solar cells

J. Schaffner, M. Motzko, A. Tueschen, A. Swirschuk, H.-J. Schimper, A. Klein, T. Modes, O. Zywitzki, W. Jaegermann